BLITZLICHT- UND FLUORESZENZSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN INTRAMOLEKULARER ELEKTRON-ÜBERTRAGUNGSPROZESSE IM ANGEREGTEN ZUSTAND AN VERKETTETEN AKZEPTOR-DONOR-VERBINDUNGEN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

James Albert
aus Jabalpur

Göttingen 1974

BLITZLICHT- UND FLUORESZENZSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN INTRAMOLEKULARER ELEKTRON-ÜBERTRAGUNGSPROZESSE IM ANGEREGTEN ZUSTAND AN VERKETTETEN AKZEPTOR-DONOR-VERBINDUNGEN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

James Albert
aus Jabalpur

Göttingen 1974

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7
Referent: Prof.Dr.A. Weller
Korreferent: Prof.Dr.H.Gg. Wagner
Tag der mündlichen Prüfung: 3.7.1974

Die vorliegende Arbeit wurde am Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie - Abteilung Spektroskopie - in Göttingen in der Zeit von September 1970 bis April 1974 ausgeführt.

Herr Prof. Dr. A. Weller, Leiter der Abteilung, hat diese Arbeit angeregt und ermöglicht; dafür und auch für wertvolle Diskussionen möchte ich ihm meinen Dank aussprechen.

Herrn Dr. K.-H. Grellmann gilt mein besonderer Dank für seine zahlreichen Anregungen, sein förderndes Interesse und seine stete Diskussionsbereitschaft bei der Fertigstellung dieser Arbeit.

Herrn Dr. W. Kühnle danke ich für die Synthetisierung der in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen und für die Reinigung der Lösungsmittel.

Für die hilfsbereite Zusammenarbeit im Labor und in den Werkstätten danke ich meinen Kolleginnen und Kollegen.

Für die Gewährung eines Stipendiums während der Dauer dieser Arbeit möchte ich dem Evangelischen Studienwerk Villigst und auch der Max-Planck-Gesellschaft danken.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534922_0030

Inhalt Seite

1. EINLEITUNG

1.1 Fluoreszenzlöschung durch Elektron-Übertragung 1

1.2 Energetische Betrachtung der Hetero-Excimeren- und Ionenpaar-Bildung 3

1.2.1 Hetero-Excimeren-Bildung 3

1.2.2 Ionenpaar-Bildung 5

1.3 Problemstellung 9

1.4 Strukturformeln und Kalottenmodelle der untersuchten Verbindungen 11

1.5 Symbole - Abkürzungen - Reaktionsschema 12

2. EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

2.1 Untersuchungen am intramolekularen System A——D 15

2.1.1 Absorptionsmessungen 15

2.1.2 Fluoreszenzmessungen 19

2.1.3 Bestimmung von Fluoreszenzquantenausbeuten 22

2.1.4 Tieftemperatur-Fluoreszenzmessung 24

2.1.5 Messung der Fluoreszenzlebensdauern 29

2.1.6 Blitzlichtmessungen 30

2.1.7 Tieftemperatur-Blitzlichtmessungen 33

2.2 Vergleichsuntersuchung am intermolekularen System A+D 42

2.2.1 Fluoreszenzmessungen 42

2.2.2 Blitzlichtmessungen 44

2.3 Untersuchungen am intramolekularen System P——D 45

2.3.1 Absorptionsmessungen 45

2.3.2 Fluoreszenzmessungen 45

2.3.3 Anregungsspektren 52

2.3.4 Tieftemperatur-Fluoreszenzmessungen 53

2.3.5 Messung der Fluoreszenzlebensdauern 61

2.3.6 Fluoreszenzlebensdauermessung in Abhängigkeit von der Temperatur 62

2.3.7 Phosphoreszenzmessungen 63

2.3.8 Blitzlichtmessungen 63

2.3.9 Tieftemperatur-Blitzlichtmessungen 64

2.3.10 Absorptionsmessung am Stickstofflaser 68

3. DISKUSSION

3.1 Das intramolekulare System A——D 73

3.1.1 Einleitung 73

3.1.2 MCH als Lösungsmittel 75

3.1.2.1 Fluoreszenzmessungen 75

3.1.2.2 Blitzlichtmessungen 76

3.1.2.3 Temperatureinflüsse 77

3.1.3 DEE als Lösungsmittel 79

3.1.3.1 Ergebnisse bei Zimmertemperatur 79

3.1.3.2 Temperatureinflüsse 81

3.1.4 THF als Lösungsmittel 83

3.1.5 ACN als Lösungsmittel 84

3.2 Vergleichende Betrachtung des intermolekularen Systems A+D 85

3.3 Das intramolekulare System P——D 87

3.3.1 Einleitung 87

3.3.1.1 MP als Vergleichssubstanz 87

3.3.1.2 Interpretation der Blitzlichtmeßergebnisse 89

3.3.2 MCH als Lösungsmittel 90

3.3.2.1 Ergebnisse bei Zimmertemperatur 90

3.3.2.2 Temperatureinflüsse 92

3.3.3 DEE als Lösungsmittel 93
3.3.3.1 Ergebnisse bei Zimmertemperatur 93
3.3.3.2 Temperatureinflüsse 93
3.3.4 THF als Lösungsmittel 95
3.3.4.1 Ergebnisse bei Zimmertemperatur 95
3.3.4.2 Temperatureinflüsse 95
3.3.5 Propionitril und Acetonitril als Lösungsmittel 96
3.3.5.1 Ergebnisse bei Zimmertemperatur 96
3.3.5.2 Temperatureinflüsse 96
3.4 Vergleich mit dem intermolekularen System P+D 97
3.5 Vergleich zwischen A——D und P——D 98

4. ALLGEMEINER EXPERIMENTELLER TEIL
4.1 Experimentelles 101
4.1.1 Reinigung der Lösungsmittel 101
4.1.1.1 Methylcyclohexan 101
4.1.1.2 Diäthyläther und Tetrahydrofuran 101
4.1.1.3 Acetonitril und Propionitril 101
4.1.2 Synthese und Reinigung der Substanzen 102
4.1.2.1 Dimethylanilin 102
4.1.2.2 1-Methylpyren 102
4.1.2.3 9-Methylanthracen 102
4.1.2.4 1-[1-Pyren]-3-[4-N,N-dimethylaminophenyl] propan (P——D) 102
4.1.2.5 N-[9-Anthryl-n-propyl]-N-methylanilin (A——D) 103
4.1.2.6 1-[9-Anthryl]-3-[phenyl] propan (PPA) 103
4.1.3 Herstellung der Lösungen 104
4.1.3.1 Entgasen der Lösungen 104
4.2 Apparatives 104
4.2.1 Die Blitzlichtapparatur 104

4.2.1.1 Die Blitzküvette 108

4.2.2 Auswertung der Blitzlichtmessungen 109

4.2.3 Absorptionsmessungen 113

4.2.4 Fluoreszenzmessungen 114

4.2.5 Laserblitzapparatur 115

4.2.6 Die Tieftemperaturtechnik 117

5. ANHANG

5.1 Temperaturabhängigkeit der DK und der Viskosität der Lösungsmittel 119

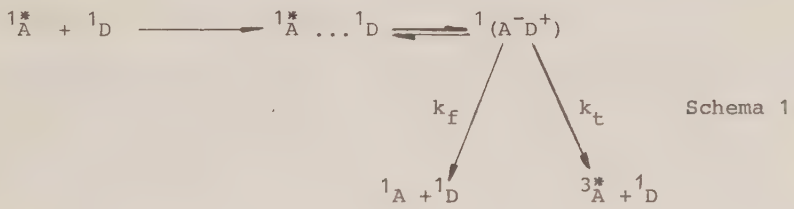
6. ZUSAMMENFASSUNG 120

7. LITERATURVERZEICHNIS 123

1. EINLEITUNG

1.1. Fluoreszenzlöschung durch Elektronübertragung

Weller und Mitarbeiter fanden bei der Untersuchung der Fluoreszenzlöschung angeregter aromatischer Kohlenwasserstoffe ($^{1*}A$) mit Elektron-Donoren (D) eine breite, strukturlose Emissionsbande, die gegenüber der Akzeptor-Fluoreszenz rotverschoben auftritt[1-3]. Ganz ähnliche Beobachtungen wurden auch an Systemen gemacht, bei denen das angeregte Molekül der Elektron-Donor war. Die folgenden Ausführungen gelten sinngemäß auch für diese Systeme.
Diese Emission wurde einem Charge-Transfer-Komplex im angeregten Zustand zugeschrieben (Schema 1).

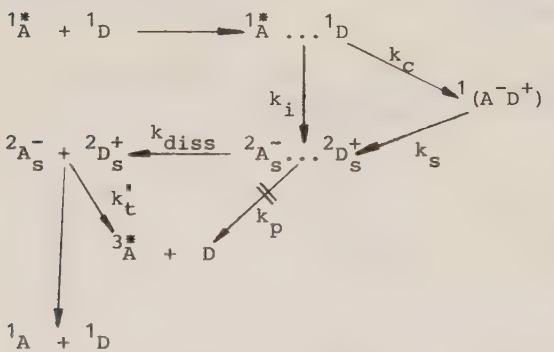


Schema 1

Wegen der Ähnlichkeit zur Excimeren-Bildung, bei der die Löschung ebenfalls zu einem fluoreszenzfähigen Komplex führt, wobei ein Molekül im Grundzustand sich mit einem angeregten Molekül assoziiert, wird der angeregte Charge-Transfer-Komplex als Hetero-Excimer bezeichnet.
Knibbe, Rehm und Weller[4,5] konnten zeigen, daß wegen des polaren Charakters des Hetero-Excimeren eine lineare Beziehung zwischen der Energie des Maximums der Hetero-Excimeren-Fluoreszenz ($h\nu_{max}$) und der Differenz zwischen Oxidationspotential des Donors und Reduktionspotential des Akzeptors besteht.

Im Einklang damit ist eine zunehmende Rotverschiebung von $h\nu_{max}$ mit steigender Polarität des Lösungsmittels[6].

Eine Untersuchung der Lösungsmittelabhängigkeit der Hetero-Excimeren-Emission ergab, daß die Fluoreszenzintensität mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels viel schneller abnimmt als die Fluoreszenzlebensdauer[7]. Dies konnte mit der Annahme erklärt werden, daß in polaren Lösungsmitteln nach der diffusionsbestimmten Bildung des Begegnungskomplexes ($^1\overset{*}{A}$ ... D) das Radikalionenpaar $^2A_s^-$ ... $^2D_s^+$ nicht nur über $^1(A^-D^+)$, sondern auch direkt mit der Geschwindigkeitskonstanten k_i gebildet wird. (Schema 2)



Schema 2

Die experimentelle Bestätigung der Elektronenübertragung als ein Fluoreszenzlöschmechanismus wurde von Weller und Mitarbeitern[3,8-13] erbracht. Bei Blitzlicht-Untersuchungen praktisch vollständig gelöschter Proben in polaren Lösungsmitteln wurden im Mikrosekunden-Bereich Radikalionen und in vielen Fällen der Triplettzustand des Donors oder Akzeptors nachgewiesen.

Wegen der vollständigen Löschung der Akzeptor-Fluoreszenz ist die Triplettbildung aus dem primär angeregten Singlett-Zustand nicht möglich. Durch Blitzlichtuntersuchungen im Nanosekunden-Bereich

konnte gezeigt werden[14], daß der Triplettzustand in polaren Lösungsmitteln durch Rekombination der Ionen entsteht (k_t' in Schema 2) und in unpolaren Lösungsmitteln aus dem Hetero-Excimeren (k_t in Schema 1), und zwar mit der gleichen Geschwindigkeit, mit der die Hetero-Excimeren-Emission abklingt[14,15]. Die sogenannte prompte Triplettbildung[16] aus dem Ionenpaar ($^2A_s^- \ldots {}^2D_s^+$) (k_p in Schema 2) konnte nicht nachgewiesen werden und ist auch nicht zu erwarten, weil die Lebensdauer des Ionenpaares in Acetonitril durch die Dissoziation (k_{diss}) nur etwa 0,2 ns beträgt, während für die Spinumkehr im Ionenpaar, das noch Singlettcharakter hat, etwa 100 ns nötig sind.

1.2 Energetische Betrachtung der Hetero-Excimeren- und Ionenpaar-Bildung

1.2.1 Hetero-Excimeren-Bildung

Die Energie, um die das Hetero-Excimer $^1(A^-D^+)$ über dem Grundzustand der getrennten Moleküle liegt, beträgt[17]

$$E(A^-D^+) = {}'\Delta E_{o,o} + \Delta H_c \qquad (1)$$

wobei ${}'\Delta E_{o,o}$ die Energie des o,o-Überganges (zwischen dem niedrigsten Schwingungsniveau des angeregten Elektronenzustandes und des Grundzustandes) der primär angeregten Komponente, ΔH_c die (negative) Komplexbildungsenthalpie ist. $E(A^-D^+)$ ist die Energie des Hetero-Excimeren und ist dessen Enthalpie gleichzusetzen.

Von Knibbe, Rehm und Weller[18] wurde für eine Vielzahl von Akzeptor-Donor-Systemen die empirische Beziehung zwischen der Energie des Hetero-Excimeren in Hexan ($E(A^-D^+)$) und den in polaren Medien polarographisch bequem zu bestimmenden Oxydationspotentialen $E(D/D^+)$ der Donoren und den Reduktionspotentialen $E(A^-/A)$ der Akzeptoren aufgestellt:

$$E(A^-D^+) = E(D/D^+) - E(A^-/A) + 0.13 \pm 0.1 \text{ eV} \qquad (2)$$

Die Bestimmung der Bildungsentropie ΔS_c aus kinetischen Daten ergab für etwa 40 A,D-Systeme[18-20] in n-Hexan einen konstanten Wert von

$$\Delta S_c = 18.5 \pm 1.5 \text{ cal mol}^{-1} \text{ Grad}^{-1}$$

Daraus ergibt sich für 293 K der Wert

$$T \cdot \Delta S_c = 0.23 \text{ eV} \qquad (3)$$

Für die freie Bildungsenthalpie ΔG_c in Hexan gilt

$$\Delta G_c = \Delta H_c - T\Delta S_c = E(A^-D^+) - T\Delta S_c - {}'\Delta E_{o,o} \qquad (4)$$

Da $E(A^-D^+)$ gleich der Enthalpie des Hetero-Excimeren ist, kann man für die ersten beiden Terme der rechten Seite von (4) auch schreiben

$$E(A^-D^+) - T\Delta S_c = \Delta G(A^-D^+) \qquad (5)$$

Wenn wir mit ΔG_s und ΔG_s^ε die Solvatationsenthalpie in Hexan bzw. in einem Lösungsmittel mit der Dielektrizitätskonstanten ε bezeichnen, dann muß gelten

$$\Delta G^\varepsilon(A^-D^+) - \Delta G_s^\varepsilon = \Delta G(A^-D^+) - \Delta G_s \qquad (6)$$

wobei $\Delta G^\varepsilon(A^-D^+)$ die freie Enthalpie des Hetero-Excimeren im Lösungsmittel der DK = ε darstellt.

Daraus folgt

$$\Delta G^\varepsilon(A^-D^+) = E(A^-D^+) - T\Delta S_c + \Delta G_s^\varepsilon - \Delta G_s \qquad (7)$$

Für die Berechnung der freien Solvatationsenthalpie wurde der Ausdruck[21]

$$\Delta G_s^\varepsilon = \frac{\mu^2}{\rho^3} \left(\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}\right)$$

verwendet (Tab. 1, Spalte 4) (μ ist das Dipolmoment des Heter-Excimeren, ρ der Kugelradius des Lösungsmittel-"Hohlraumes", in dem sich der Dipol befindet. Für μ^2/ρ^3 wurden[22,19] 0.8 eV angenommen.)

Setzt man (2) und (3) in (7) ein, berechnet sich die freie Enthalpie des Hetero-Excimeren zu

$$\Delta G^{\varepsilon}\ (A^{-}D^{+})\,(eV) = E(D/D^{+}) - E(A^{-}/A) + 0.13 \pm 0.1 + 0.8\ \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \Delta G_s \qquad (8)$$

(In Hexan ist $0.8\ \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 2} = \Delta G_s$. In diesem Lösungsmittel wurde der Ausdruck (2) empirisch bestimmt.)

1.2.2 Ionenpaar-Bildung

Für die freie Enthalpie $\Delta G(A^{-}\ldots D^{+})$ des Ionenpaares in einem Lösungsmittel der DK = ε gilt[17]

$$\Delta G(A^{-}\ldots D^{+}) = E(D/D^{+}) - E(A^{-}/A) + \Delta\Delta G_s - \frac{e_o^2}{\varepsilon \cdot a} \qquad (9)$$

Der letzte Term auf der rechten Seite ist die bei der Zusammenführung der solvatisierten Radikalionen auf den Begegnungsabstand a freiwerdende Coulomb-Energie. Für a = 6 Å

$$\frac{e_o^2}{a} = 2.49\ eV^{23)}$$

Für ein Lösungsmittel mit der DK = ε muß die Umsolvatation der Ionen $\Delta\Delta G_s$ berücksichtigt werden, wenn man die in Acetonitril gemessenen Oxidations- und Reduktionspotentiale verwendet. Mit Hilfe des Born'schen Modells kann $\Delta\Delta G_s$ abgeschätzt werden[17]:

$$\Delta\Delta G_s = \frac{e_o^2}{2}\ \left(\frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-}\right)\ \left(\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{37}\right) \qquad (10)$$

($r_+ = r_- = 3.1 \pm 0.4$ Å sind die Ionenradien.)

Die Differenz $\Delta\Delta G_s - \frac{e_o^2}{\varepsilon \cdot a}$ und die Solvatationsenthalpie $-\Delta G_s^{\varepsilon}$ ist in Tab. 1 wiedergegeben.

Lösungs-mittel	ε	$\Delta\Delta G_s - 2.49 \cdot \frac{1}{\varepsilon}$ (eV)	$-\Delta G_s^{\varepsilon}$ (eV)
MCH	2.07	+1.06	0.17
DEE	4.3	+0.43	0.275
THF	7.4	+0.20	0.32
ACN	37.5	-0.06	0.38

Tab. 1

In Tabelle 2 sind die Oxydationspotentiale $E(D/D^+)$ und Reduktionspotentiale $E(A^-/A)$, gemessen in ACN gegen SCE, für die in dieser Arbeit untersuchten Systeme wiedergegeben.

Substanzen[24-26]	$E(D/D^+)$ (eV)	$E(A^-/A)$ (eV)
9-Methylanthracen + Dimethylanilin	0.79	-1.97
1-Methylpyren + Dimethylpara-toluidin	0.65	-2.10

Tab. 2

In den Abb. 1 und 2 sind die mit diesen Werten berechneten Energien zusammengefaßt, wobei angenommen wurde, daß die Redoxpotentiale, Solvatations-Enthalpien und -Entropien die gleichen sind wie für die getrennten Moleküle. Dies stellt natürlich eine weitere grobe Vereinfachung dar, die aber für die qualitative Interpretation der Meßergebnisse in Kauf genommen werden kann.

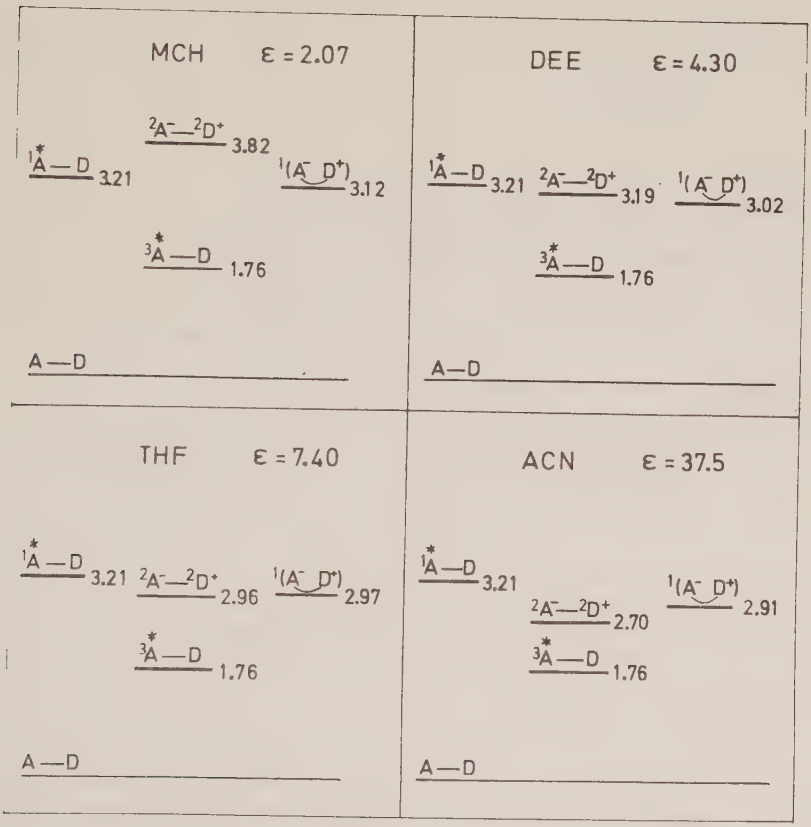


Abb. 1. Energetische Lage (in eV) der bei der Fluoreszenzlöschung auftretenden Zwischenstufen von A—D in verschiedenen Lösungsmitteln

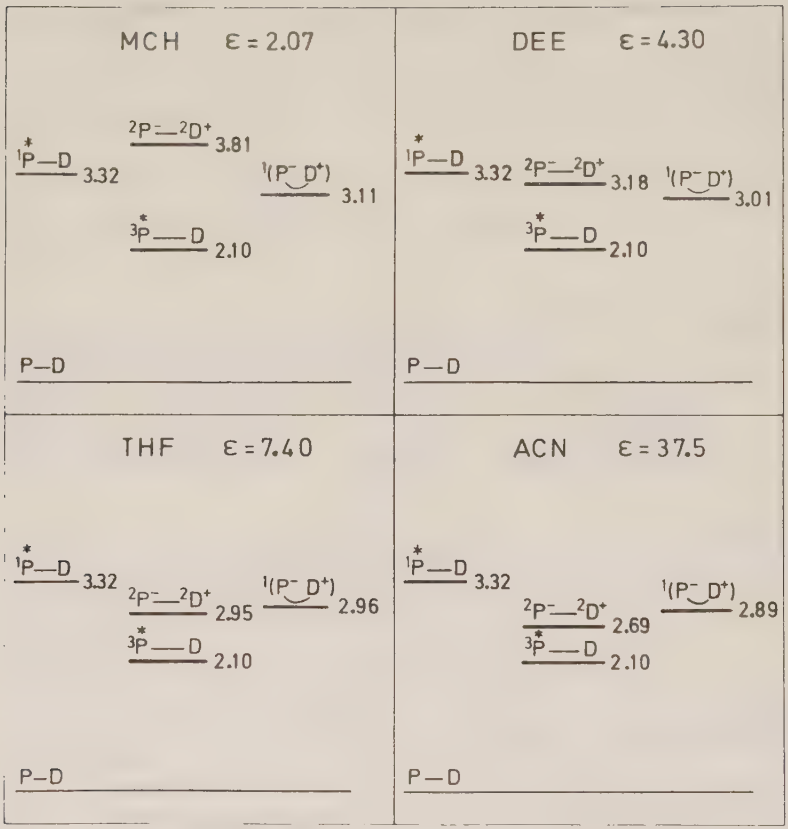


Abb. 2. Energetische Lage (in eV) der bei der Fluoreszenzlöschung auftretenden Zwischenstufen von P—D in verschiedenen Lösungsmitteln

1.3 Problemstellung

Während die intramolekulare Excimeren-Bildung bereits von Hirayama[27] untersucht worden ist, war zu Beginn dieser Arbeit über die intramolekulare Hetero-Excimeren-Bildung im angeregten Zustand wenig bekannt. Ein System, in dem Elektron-Akzeptoren (A) und Donoren (D) durch eine Propylkette miteinander verknüpft und deren intermolekulare Löschreaktionen bereits bekannt sind[20], schien geeignet zu sein, die Auswirkung der Verknüpfung auf die Fluoreszenzlöschung, Hetero-Excimeren-Bildung und Triplettbildung zu untersuchen.

Aufbauend auf den Ergebnissen, die mit intermolekularen Akzeptor-Donator-Systemen gewonnen wurden, sollten die intramolekularen Systeme N-[9-Anthrylpropyl]-N-methylanilin, (A——D) und 1-[1-Pyren]-3-[4-N,N-dimethylaminophenyl]propan, (P——D) fluoreszenz- und blitzlichtspektroskopisch in Lösungsmitteln verschiedener Polarität untersucht werden. Insbesondere sollte dabei der Mechanismus der Triplettbildung durch den Vergleich der Triplett- und Fluoreszenzquantenausbeuten und der Hetero-Excimeren-Lebensdauern bei verschiedenen Temperaturen aufgeklärt werden.

Durch die Verkettung beträgt der Maximalabstand zwischen den Molekülzentren 7-9 Å, und durch die Drehbarkeit um die C-C-Bindungsachse in der aliphatischen Kette ist die Einstellung günstiger Konfigurationen für die Elektronübertragung möglich, wobei durch die geringe Löscherkonzentration die Eigenschaften des Lösungsmittels, insbesondere in unpolaren oder schwach polaren Medien, wenig beeinflußt werden. Die Art der Verknüpfung scheint hierbei eine entscheidende Rolle zu spielen.

Die untersuchten Akzeptor-Donor-Systeme sind dadurch gekennzeichnet, daß im Anthracenderivat (Abb. 3a) die Dimethylaminogruppe Teil der

verknüpfenden Kette ist, so daß in der "Sandwich"-Stellung der Abstand zwischen den Benzol- und Anthracen-Molekülebenen durch eine 4-atomige Kette bestimmt wird. Im Pyrenderivat (P——D) (Abb.3b) ist der Abstand der Molekülebenen in der "Sandwich"-Stellung geringer, weil die verbindende Kette 3-atomig ist.

1.4 Strukturformeln und Kalottenmodelle der untersuchten Verbindungen

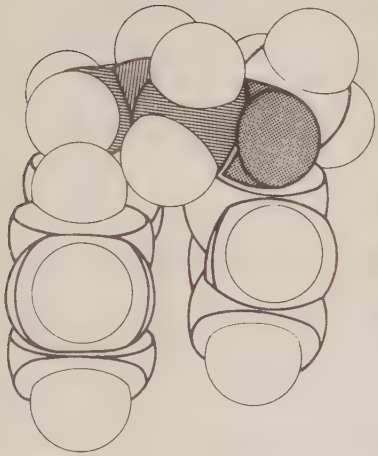
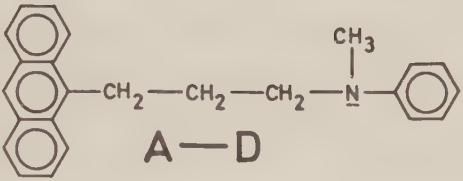
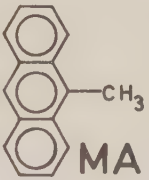


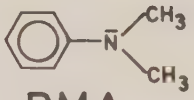
Abb. 3a A—D

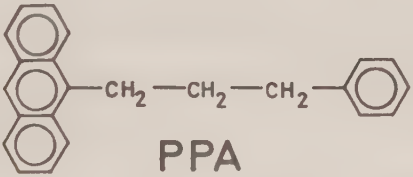
C-Atome der Propylkette

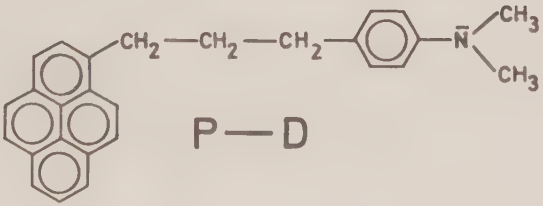
Aminstickstoff

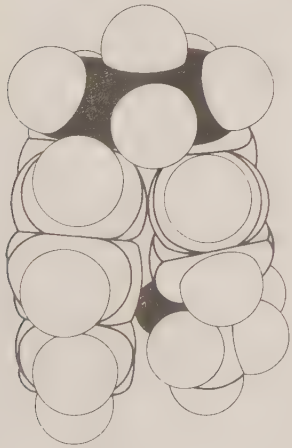


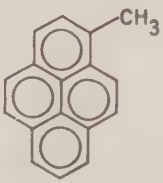












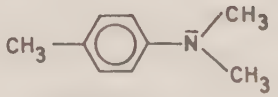


Abb. 3b P—D

1.5 Symbole - Abkürzungen - Reaktionsschema

Die Nomenklatur für Elektron-Donor-Akzeptor-Komplexe im angeregten Zustand ist in der Literatur nicht einheitlich. In dieser Arbeit wurde eine Bezeichnungsweise gewählt, die keinen Anspruch auf die präzise Wiedergabe eines Sachverhaltes im verwendeten Ausdruck erhebt, sondern unter Vermeidung zu großer Wortlängen die verschiedenen Zwischenzustände eindeutig unterscheidet.
Die Verknüpfung von Donator und Akzeptor ist durch einen Strich dargestellt. Die Abkürzung für den Akzeptor Pyren ist P, für Anthracen A, für den Donator D. Die unterschiedliche Struktur der Donatoren der Verbindungen A——D und P——D wird nicht gekennzeichnet. Das ergibt die Symbole für

A——D und P——D	die gekettete Verbindung im Grundzustand
^{1*}A——D und ^{1*}P——D	die primär angeregte gekettete Verbindung
$^{1}(A^{-}\smile D^{+})$ und $^{1}(P^{-}\smile D^{+})$	ist das Hetero-Excimere im angeregten Singlettzustand
$^{2}A^{-}$——$^{2}D^{+}$ und $^{2}P^{-}$——$^{2}D^{+}$	ist das Ionenpaar, in dem die Elektronen entkoppelt sind und Dublettcharakter haben.

Die Fluoreszenz, die ^{1*}A——D oder ^{1*}P——D emittieren, wird mit Akzeptor-Fluoreszenz bezeichnet, die von $^{1}(A^{-}\smile D^{+})$ oder $^{1}(P^{-}\smile D^{+})$ mit Hetero-Excimeren-Fluoreszenz.

1.5.1 Abkürzungen

Die verwendeten Substanzen werden wie folgt abgekürzt:

Methylcyclohexan	MCH
Diäthyläther	DEE
Tetrahydrofuran	THF
Propionitril	PN
Acetonitril	ACN

1-Methylpyren	MP
1-[1-Pyren]-3-[4-N,N-dimethylaminophenyl]propan	P——D
9-Methylanthracen	MA
1-[9-Anthryl]-3-[phenyl]propan	PPA
N-[9-Anthrylpropyl]-N-methylanilin	A——D
Dimethylanilin	DMA
Dimethylparatoluidin	DMPT

1.5.2 Reaktionsschema

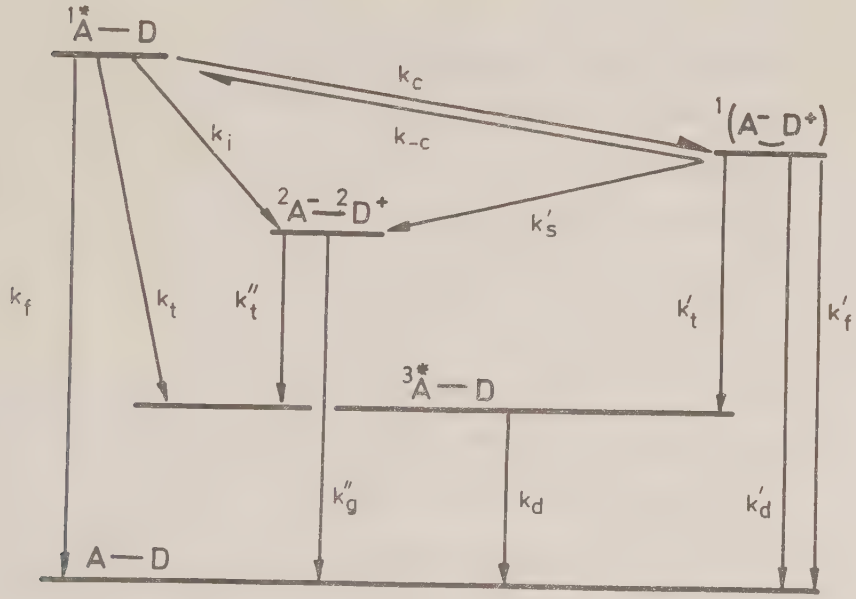


Abb. 4 Die wichtigsten Prozesse bei der Desaktivierung von $^1\overset{*}{A}$——D in einem polaren Lösungsmittel (s. auch Tab. 3)

1.5.3 Symbole

Geschw. Konst.	Prozesse	Intensität	Quanten-Ausb.	Lebensdauer
k_f^o	Fluoreszenz der Bezugssubstanz	I_o	ϕ_f^o	τ_o
k_f	Fluoreszenz vom $^1\overset{*}{A}$——D (Akzeptor-Fluoreszenz)	I	ϕ_f	τ
k_f'	Fluoreszenz vom $^1(A^-D^+)$ (Hetero-Excimeren-Fluoreszenz)	I'	ϕ_f'	τ'
	Strahlungslose Prozesse	Extinktion		
k_t^o	Triplettbildung der Bezugssubstanz	E_T^o	ϕ_t^o	
k_t	Triplettbildung vom $^1\overset{*}{A}$——D	E_T^{A-D}	ϕ_t	
k_t'	Triplettbildung vom $^1(A^-D^+)$		ϕ_t'	
k_t''	Triplettbildung vom $^2A^-$——$^2D^+$		ϕ_t''	
k_i	Ionenpaarbildung vom $^1\overset{*}{A}$——D			
k_c	Hetero-Excimeren-Bildung vom $^1\overset{*}{A}$——D			
k_{-c}	Hetero-Excimeren-Zerfall zum $^1\overset{*}{A}$——D			
k_s'	Ionenpaarbildung vom $^1(A^-D^+)$			
k_d'	Strahlungslose Desaktivierung des Hetero-Excimeren			
k_g''	Strahlungslose Desaktivierung des Ionenpaares			
k_d	Strahlungslose Desaktivierung des Triplettzustandes			

Tab. 3

2. EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

2.1 Untersuchungen am intramolekularen System A—D

2.1.1 Absorptionsmessungen

Absorptionsmessungen von MA wurden in MCH, THF und ACN, von PPA in MCH aufgenommen. Die Lage der Absorptionsmaxima, die relative Extinktion der Maxima und die Extinktionskoeffizienten sind in Tab. 5 wiedergegeben. Die Messung an Anthracen in 95 %igem Äthanol (Tab. 4) zeigt, daß die Alkyl-Substitution in der 9-Stellung von Anthracen eine Rotverschiebung der Absorptionsmaxima um ca. 11 nm bewirkt.

Lage [nm] des Maximums	Rel. Extinktion
375	1
356	1.03
339	0.69
324	0.35
309	0.14

Tab. 4 Lage der Absorptionsmaxima (in nm) und deren relative Extinktion von Anthracen in Äthanol (95 %).

In A—D, das in den vier Lösungsmitteln MCH, DEE, THF und ACN untersucht wurde (Tab. 6), stimmt die Lage der Absorptionsmaxima sehr gut mit PPA überein und ist 1-2 nm längerwellig als bei MA. In A—D beobachtet man zusätzlich die Absorption der Dimethylanilin-Komponente bei ca. 300 nm (Abb. 5)

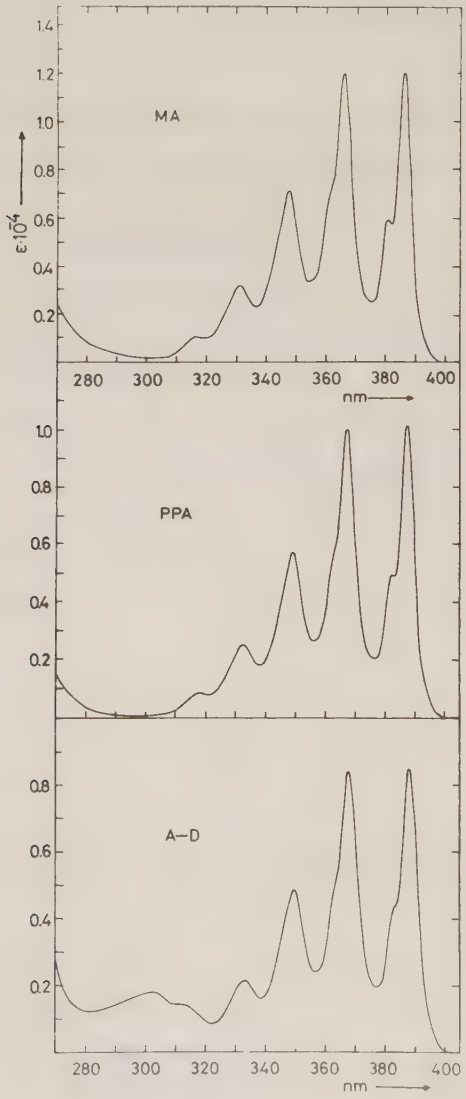


Abb. 5
Absorptionsspektren von MA, PPA und A——D in MCH

MA in MCH			MA in THF			MA in ACN			PPA in MCH		
Lage der Maxima (nm)	ε	Rel. Ext.	Lage der Maxima (nm)	ε	Rel. Ext.	Lage der Maxima (nm)	ε	Rel. Ext.	Lage der Maxima (nm)	ε	Rel. Ext.
386	12000	1	387	8600	1	386	7900	1	388	10000	1
366	12000	1.00	367	9200	1.05	366	8450	1.05	367	9850	1.00
348	7000	0.63	349	5840	0.68	348	5360	0.67	349	5700	0.58
332	3300	0.29	332	2750	0.33	332	2580	0.31	333	2500	0.26
317	1300	0.11	317	1125	0.13	317	1030	0.12	318	888	0.10

Tab. 5 Lage der Absorptionsmaxima (in nm), deren Extinktionskoeffizienten (ε) und relative Extinktion von MA u. PPA in verschiedenen Lösungsmitteln

MCH			DEE			THF			ACN		
e der xima nm)	ε	Rel. Ext.	Lage der Maxima (nm)	ε	Rel. Ext.	Lage der Maxima (nm)	ε	Rel. Ext.	Lage der Maxima (nm)	ε	Rel. Ext.
88	8000	1	387	8800	1	389	8500	1	388	8600	1
67	8300	1.00	367	8900	1.01	368	8800	1.03	368	8900	1.04
49	5700	0.59	349	5600	0.64	350	5400	0.61	350	5500	0.63
32	2800	0.28	332	2700	0.31	334	2700	0.29	334	2600	0.31
02	2500	0.26	302	2400	0.27	303	2400	0.27	305	2400	0.29

Tab. 6 Lage der Absorptionsmaxima (in nm), deren Extinktionskoeffizienten (ε) und relative Extinktion von A——D in verschiedenen Lösungsmitteln.

2.1.2 Fluoreszenzmessungen

Die Alkyl-Substitution in 9-Stellung des Anthracens bewirkt eine Rotverschiebung der Fluoreszenzmaxima um 9-15 nm. In Tab. 7 ist die Lage der Fluoreszenzmaxima und deren relative Intensität für MA, PPA und A——D in MCH mit den Werten für Anthracen in Äthanol (95 %) verglichen.

Anthracen in Äthanol (95%)		MA in MCH		PPA in MCH		A——D in MCH
Lage (nm)	Rel. Int.	Lage (nm)	Rel. Int.	Lage (nm)	Rel. Int.	Lage (nm)
380	1	389	1	390	1	390
400	1.28	412	0.95	413	0.94	413
423	0.55	437	0.40	438	0.39	(438)
449	0.15	464	0.098	465	0.097	(465)

Tab. 7 Lage der Fluoreszenzmaxima und deren relative Intensität. (gemessen am Fica 55)

Die Lage der Akzeptor-Fluoreszenzmaxima deckt sich sehr gut mit PPA für die ersten 2 Maxima (bei 390 nm und 413 nm) und weicht lediglich um 1 nm von MA ab. Die Löschung der Akzeptor-Fluoreszenz (I) bezogen auf MA (I_o^{MA}) ergibt in MCH einen Wert von $\frac{I}{I_o^{MA}} = 0.31$, bezogen auf PPA erhält man den Wert $\frac{I}{I_o^{PPA}} = 0.22$. Wegen der besseren Übereinstimmung der Spektren von A——D und PPA ist der durch Vergleich mit PPA gewonnene Löschwert der tatsächlichen Löschung näher. Die Fluoreszenzspektren von A——D in 4 Lösungsmitteln sind in Abb. 6 wiedergegeben. Die Fluoreszenzintensität I vom Akzeptorteil

und I' vom Hetero-Excimeren zeigen eine Abnahme mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels. Gleichzeitig wird λ_{max} der Hetero-Excimeren-Emission rotverschoben.

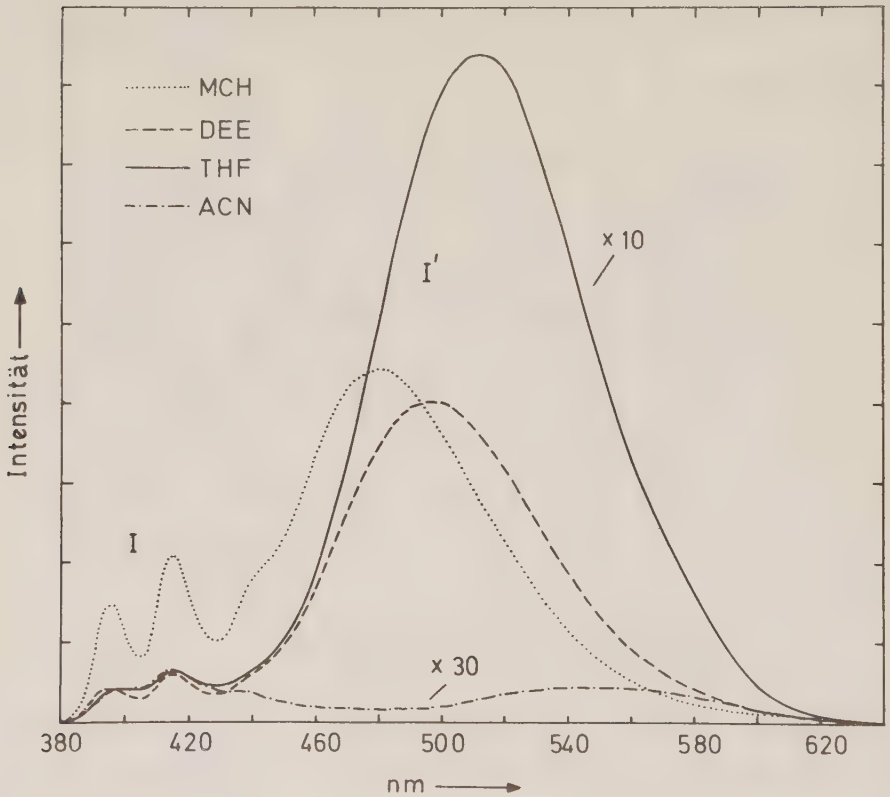


Abb. 6 Fluoreszenzspektren von A——D in 4 Lösungsmitteln. Intensität in willkürlichen Einheiten

Die Fluoreszenzintensität bei λ_{max} wird als Maß für I' (in willkürlichen Einheiten) genommen (Tab. 8). Bei der Bestimmung der Akzeptorfluoreszenzintensität (I) muß der Anteil der Hetero-Excimeren-Emission bei der gewählten Wellenlänge (Maximum bei 390 nm) abgezogen werden.

Diese Werte sind in Tab. 8 enthalten. Die in Spalte 4 angegebenen Löschwerte in MCH, THF und ACN sind auf MA, unter gleichen Anregungsbedingungen gemessen, bezogen worden. Der Wert in DEE ist aus den Messungen in den anderen Lösungsmitteln abgeschätzt worden. Da jedoch MA nur mit Einschränkung als Vergleich für den Akzeptor-Teil herangezogen werden kann, gibt $\frac{I}{I_o^{MA}}$ nur ungefähr den wahren Löschgrad wieder.

Lösungs-mittel	I	I'	$\frac{I}{I_o}$	$\frac{I'}{I}$	I_{rel}	I'_{rel}	λ_{max} (nm)	τ'(ns)
MCH	135	405	.314	3	1	1	486	78
DEE	40	446	∿.09	11.1	.30	1.1	505	98
THF	5	121	.007	24.0	.04	.3	520	41
ACN	3	4.1	.009	1.4	.02	.01	∿550	8

Tab. 8 Fluoreszenzintensitäten von A——D in verschiedenen Lösungsmitteln.
Akzeptor-Fluoreszenz (I), dessen Löschgrad $\frac{I}{I_o}$ bezogen auf MA (I_o)
Hetero-Excimeren-Emission (I'), dessen λ_{max} und Lebensdauer τ'.

2.1.3 Bestimmung von Fluoreszenzquantenausbeuten

Mit dem Fluoreszenzspektralphotometer Fica 55 (siehe Abschnitt 4.2.4), das korrigierte Fluoreszenzspektren liefert, wurden die Fluoreszenzquantenausbeuten von MA, PPA und A——D in MCH bestimmt. Als Fluoreszenzstandard dienten 2 Lösungen, nämlich Chininsulfat in 1N H_2SO_4 und Anthracen in Äthanol (95 %).
Die Fläche unter den Fluoreszenzkurven wurde auf Papier durchgezeichnet und nach dem Ausschneiden ausgewogen. Die unbekannten Fluoreszenzquantenausbeuten ϕ_2 wurden nach der Formel

$$\frac{\text{Fläche 1}}{\text{Fläche 2}} = \frac{\phi_1}{\phi_2} \cdot \frac{OD_1}{OD_2} \cdot \frac{n_1^2}{n_2^2} \quad [28a] \qquad (10)$$

berechnet, wobei mit dem Index 1 der Standard bezeichnet wurde. n ist der Brechungsindex des Lösungsmittels. Die optische Dichte (OD) der verwendeten Lösung betrug ∿0.1 bei der Anregungswellenlänge 366 nm. Für Anthracen/Äthanol ist $\phi_1 = 0.3$ [28b], für Chininsulfat in 1n H_2SO_4 (Anregung bei 366 nm) ist $\phi_1 = 0.546$ [29]. Die so ermittelten Werte für ϕ_f sind in Tab. 9 wiedergegeben. Um ϕ_f und ϕ'_f von A——D zu bestimmen, wurde das vollständige

Substanz	Fluoreszenzquantenausbeute (ϕ_f)			
	Vergleichsstandard		Mittelwert	Lebensdauer τ (ns)
	Chininsulfat	Anthracen in Äthanol		
MA	$.27_2$	$.26_6$	.27	5.9
PPA	$.39_2$	$.38_2$	.39	7.2
$\overset{*}{A}$——D	.086	.084	.085	1.5
$(\overset{\frown}{A^- D^+})$	.50	-	.50	78

Tab. 9 Fluoreszenzquantenausbeuten von MA, PPA (ϕ_f^o) und A——D (Akzeptor- und Hetero-Excimeren-Teil ϕ_f und ϕ'_f)

Spektrum der Akzeptor-Fluoreszenz durch Vergleich mit PPA berechnet (gestrichelte Kurve in Abb. 7b), wobei angenommen wurde, daß die Intensität der Hetero-Excimeren-Fluoreszenz bei 390 nm Null ist. Die Fluoreszenzquantenausbeute von MA in Cyclohexan ist in der Literatur mit 0.29[30] und 0.28[31] angegeben und stimmt mit dem in MCH ermittelten Wert ϕ_f^o = 0.27 befriedigend überein.
Die Fluoreszenzspektren sind in Abb. 7a und b wiedergegeben.

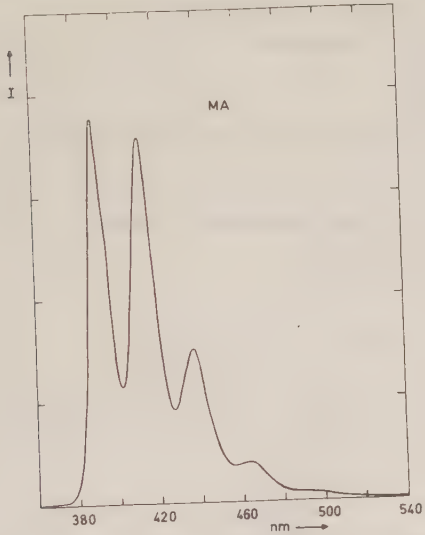


Abb. 7a Fluoreszenzspektrum von MA in MCH (Intensität I in willkürlichen Einheiten)

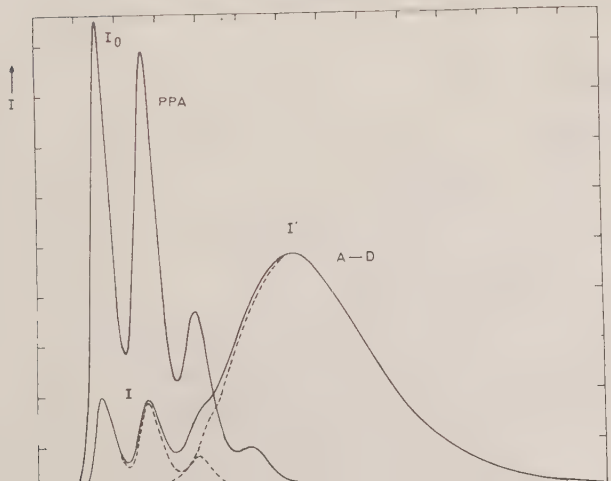


Abb. 7b Fluoreszenzspektren von PPA und A——D in MCH. (Intensität I in willkürlichen Einheiten). Gestrichelte Kurve s. Text.

2.1.4 Tieftemperatur-Fluoreszenzmessungen

Von A——D wurde in MCH, DEE, THF und ACN die Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzspektren mit einem schnellregistrierenden Spektralphotometer gemessen. Für die Akzeptor-Fluoreszenzintensität (I) wurde die Peakhöhe bei 390 nm und für die Intensität I' die Höhe des Maximums der Hetero-Excimeren-Bande gemessen. Die Intensitäten, bezogen auf den Wert bei Zimmertemperatur, sind in Abb. 8 und 9 wiedergegeben. Zusätzlich sind die MCH-Werte in Tab. 13 (S.39 ff), die DEE- und die THF-Werte in Tab. 14 und die ACN-Werte in Tab. 15 enthalten. Untersucht man das Verhältnis der Intensitäten $\frac{I'}{I}$ in unpolaren Lösungsmitteln in Abhängigkeit von der Temperatur, so kann unter der Annahme, daß $\frac{k_f'}{k_f}$ von der Temperatur unabhängig ist, folgende Beziehung hergeleitet werden[19]:

$$\log \frac{I'}{I} = \log \frac{k_c \tau'}{1+k_{-c}\tau'} + \text{konst} \qquad (11)$$

Bei tiefen Temperaturen kann die Rückreaktion (k_{-c}) vernachlässigt werden, da $k_{-c}\tau' \ll 1$, somit ist

$$\log \frac{I'}{I} = \log k_c \tau' + \text{konst} \qquad (12)$$

Aus der Arrhenius-Gleichung folgt

$$k_c = A \cdot e^{-\frac{\Delta H^{\ddagger}}{kT}} . \qquad (13)$$

τ' ist temperaturunabhängig und kann beim Einsetzen von (13) in (12) in die Konstante A mit einbezogen werden.
Dies ergibt

$$\log \frac{I'}{I} = \log A' - 2.303 \cdot \frac{\Delta H^{\ddagger}}{kT} \qquad (14)$$

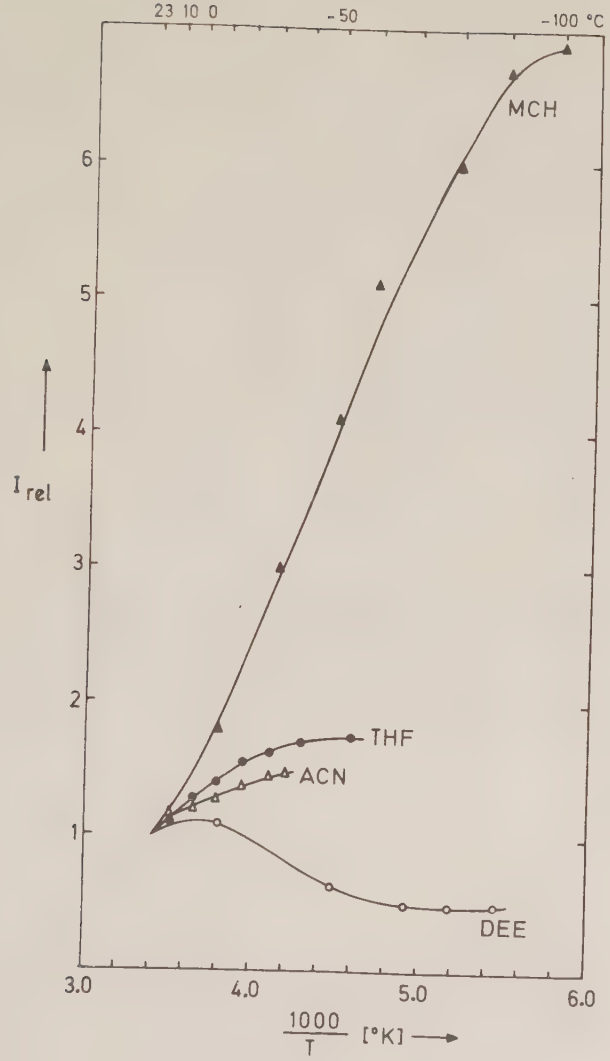


Abb. 8 Relative Intensität der Akzeptor-Fluoreszenz bezogen auf 23°C, von A——D in 4 Lösungsmitteln in Abhängigkeit von der Temperatur.

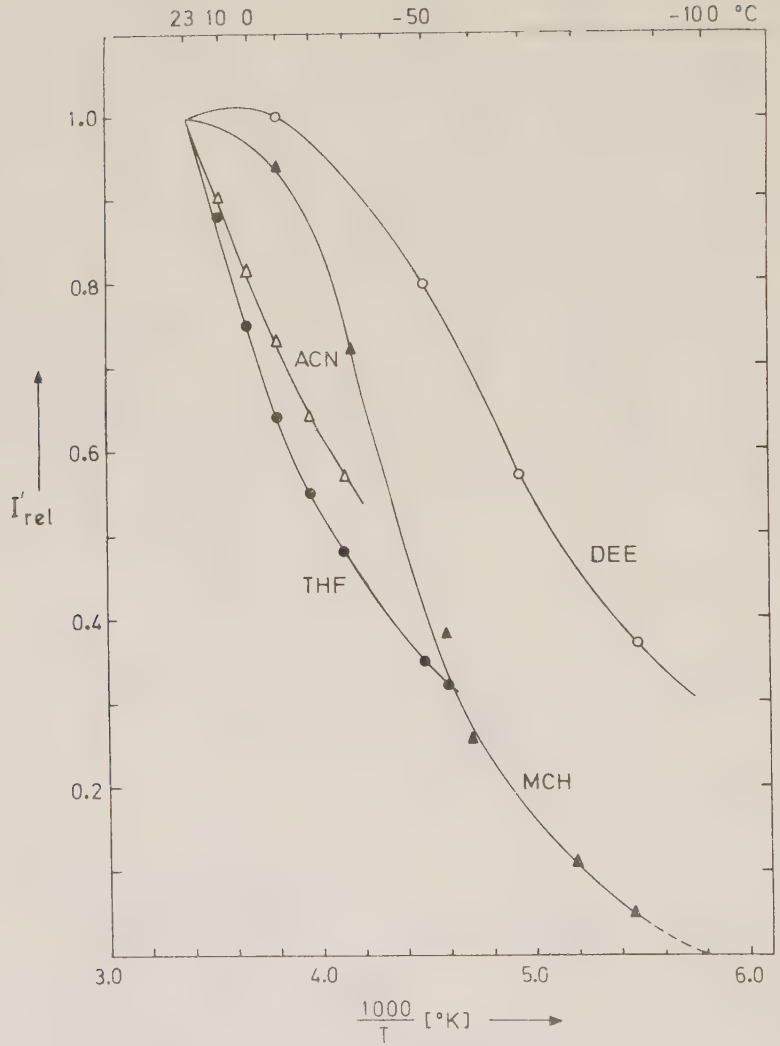


Abb. 9 Fluoreszenzintensität der Hetero-Excimeren-Fluoreszenz (bezogen auf 23°C) von A——D in 4 Lösungsmitteln in Abhängigkeit von der Temperatur.

$\frac{I'}{I}$ logarithmisch gegen $\frac{1}{T}$ aufgetragen ergibt im Tieftemperaturbereich eine Gerade (Abb. 10) aus deren Steigung sich die Aktivierungsenergie der Hetero-Excimeren-Bildung für A——D in MCH zu $\Delta H^{\ddagger}$ = 4.92 kcal/Mol berechnet. Bei höheren Temperaturen, wo die Rückreaktion nicht vernachlässigt werden kann, weicht die extrapolierte Gerade von den gemessenen Werten ab (Abb. 10). Schreibt man (11) in der Form

$$\log \frac{I'}{I} = \log k_c\tau' - \log(1+k_{-c}\tau') + \text{konst}$$

und subtrahiert diese von (12), so erhält man für die Abweichung den Wert

$$\Delta\log \frac{I'}{I} = \log (1+k_{-c}\tau') \qquad (15)$$

Bei 23°C ist $\Delta\log \frac{I'}{I}$ = 0.176, woraus sich $k_{-c}\tau'$ = 0.50 ergibt. Mit τ' = 78 ns (Tab. 9) ist $k_{-c} = 6.4 \cdot 10^6 (sec^{-1})$ (16)

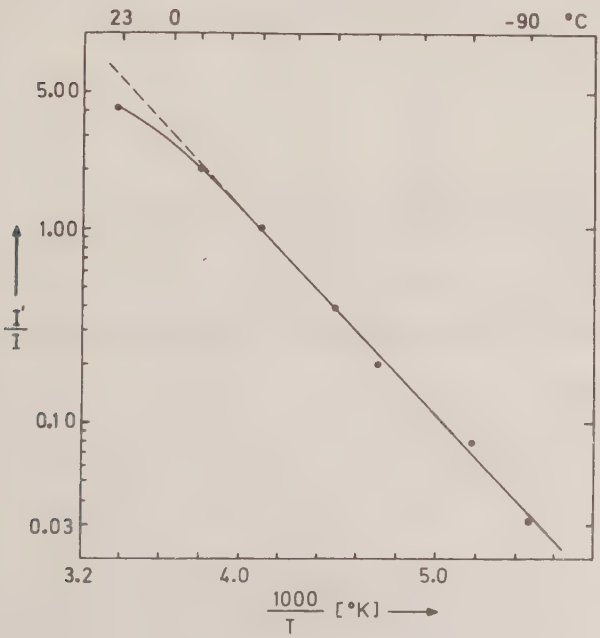


Abb. 10

Verhältnis der Fluoreszenzintensitäten, Hetero-Excimer-Akzeptor-Fluoreszenz in Abhängigkeit von der Temperatur, für A——D in MCH

Von den Vergleichssubstanzen MA und PPA wurde die Temperaturabhängigkeit der Triplettausbeute gemessen. Die Fluoreszenzquantenausbeute (deren Wert bei Zimmertemperatur gemessen wurde, s.Tab. 9), wurde unter der Annahme $\phi_f^o + \phi_t^o = 1$ für tiefe Temperaturen berechnet. Diese Werte stimmen gut mit einer direkten Messung[32] von MA im MCH überein (Tab. 10).

T°C	MA in MCH		PPA in MCH
	a) I_o^{rel}	b) I_o^{rel}	b) I_o^{rel}
23	1	1	1
10			1.21
0		1.30	1.26
-10	1.33	1.22	1.36
-20		1.26	1.46
-30		1.56	1.67
-35	2.05		
-40		1.7	1.72
-50		1.93	1.82
-60		2.15	1.97
-70	2.7	2.33	2.15
-80		2.74	2.23
-90		2.85	2.28
-100	3.2	3.07	2.33
-110	∿3.3	3.19	2.41

Tab. 10 Fluoreszenzintensitäten von MA und PPA in MCH in Abhängigkeit von der Temperatur (bezogen auf 23°C)
a) nach Rehm[32]
b) aus der Triplettausbeute

Die Fluoreszenzintensitäten I_o^{PPA} und I^{1*}_{A-D} bezogen auf die Quanten ausbeuten bei Zimmertemperatur (Tab. 9) sind in Abb. 11 aufgetragen.

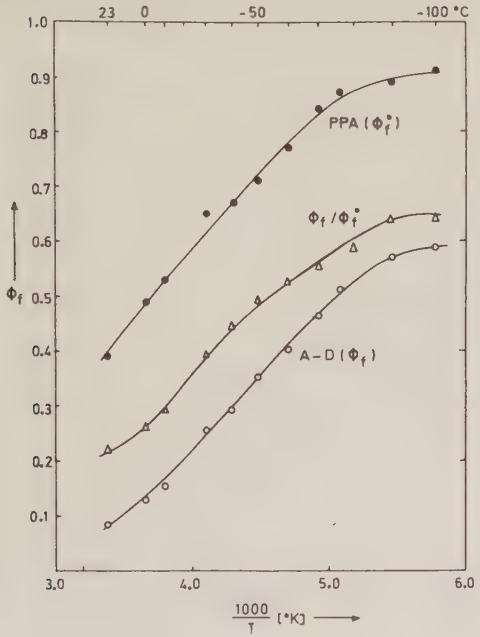


Abb. 11
Fluoreszenzquantenausbeuten von PPA (ϕ_f^o) und A——D (ϕ_f = Akzeptor-Fluoreszenz) in MCH in Abhängigkeit von der Temperatur.

2.1.5 Messung der Fluoreszenzlebensdauern

Die Fluoreszenzlebensdauern von MA, PPA und der Akzeptor-Fluoreszenz von A——D in MCH wurden an einer "Single Photon Counting"-Apparatur*) bestimmt. Die Werte sind zusammen mit den Fluoreszenzquantenausbeuten in Tab. 9 enthalten. In DEE hat die Akzeptor-Fluoreszenz eine Lebensdauer von ∿ 1 ns, in THF täuscht der Hetero-Excimeren-Untergrund eine längere Lebensdauer vor, in Acetonitril ist $\tau < 1$ ns.

*) Für die Durchführung dieser Messung möchte ich Herrn Dr. H. Staerk auch an dieser Stelle sehr herzlich danken.

Die Lebensdauer der Hetero-Excimeren-Emission (Tab. 8, Spalte 9) wurde in ACN ebenfalls mit der "Single Photon-Counting"-Apparatur bestimmt. In MCH, DEE und THF wurden die Messungen mit einem Stickstofflaser durchgeführt

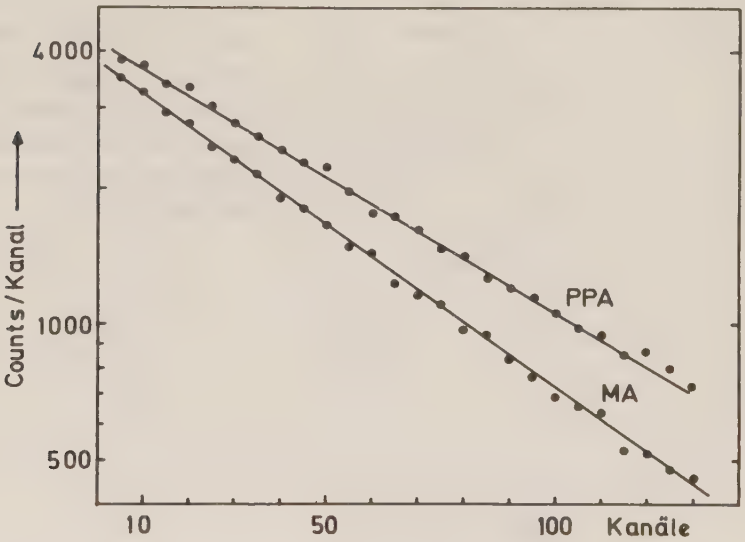


Abb. 12 Zahl der gezählten Photonen (Counts) pro Kanal gegen die Zahl der Kanäle (0.097 ns/Kanal) aufgetragen für MA und PPA in MCH.

2.1.6 Blitzlichtmessungen

A——D, MA und PPA wurden blitzlichtspektroskopisch untersucht. Um die Anregung der Donor-Komponente von A——D zu verhindern, wurde eine 0.5 Molare DMA-Lösung in THF als Filterlösung zwischen der Blitzlampe und der Küvette verwendet. Diese wurde auch bei der Untersuchung von MA und PPA eingesetzt, um gleiche Anregungsbedingungen zu gewährleisten. Im Bereich von 670-300 nm (15 - 33 kK) wurde eine Absorption beobachtet, die mit dem Triplett-Triplett-Absorptionsspektrum des Anthracens (Absorptionsmaximum bei 23.58 kK

s. Windsor und Porter[33] sowie Rehm und Weller[10]) übereinstimmt (Abb. 13).

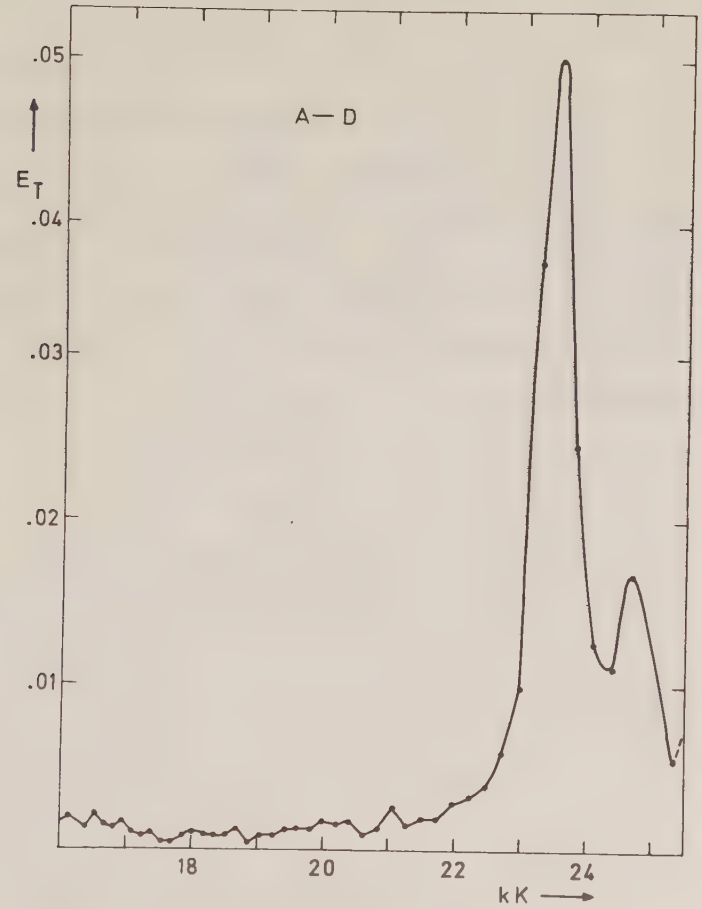


Abb. 13 Triplett-Triplett-Absorptionsspektrum von A——D in MCH (nur Akzeptor-Teil angeregt).
Küvetten-Schichtdicke 10 cm

Eine genaue Untersuchung im Bereich des Maximums zeigt, daß die Triplett-Triplett-Absorption von PPA gegenüber MA um ca. 3 nm rotverschoben ist und gut mit A——D übereinstimmt (Abb. 14). Als Maß für die relative Triplettquantenausbeute dient die Extinktion im Maximum der Bande. Mit Hilfe von Neutralfiltern bekannter Durchlässigkeit wurde die Blitzlichtintensität so weit herabgesetzt, daß die Triplett-Triplett-Annihilation beim Zerfall keine Rolle mehr spielt. Die kinetische Auswertung ergab eine Reaktion 1. Ordnung, und die Extinktion zur Zeit t = o wurde durch Extrapolation der Abklingkurven gewonnen. A——D und MA wurden in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. 11 enthalten.

	E_T		
Lösungsmittel	A——D	MA	PPA
MCH	0.0516	0.750	0.570
DEE	0.068	—	—
THF	0.474	0.562	—
ACN	0.103	0.775	—

Tab. 11 Triplett-Triplett-Absorption (auf t = o extrapoliert) von MA, PPA und A——D in verschiedenen Lösungsmitteln (10 cm Schichtdicke)

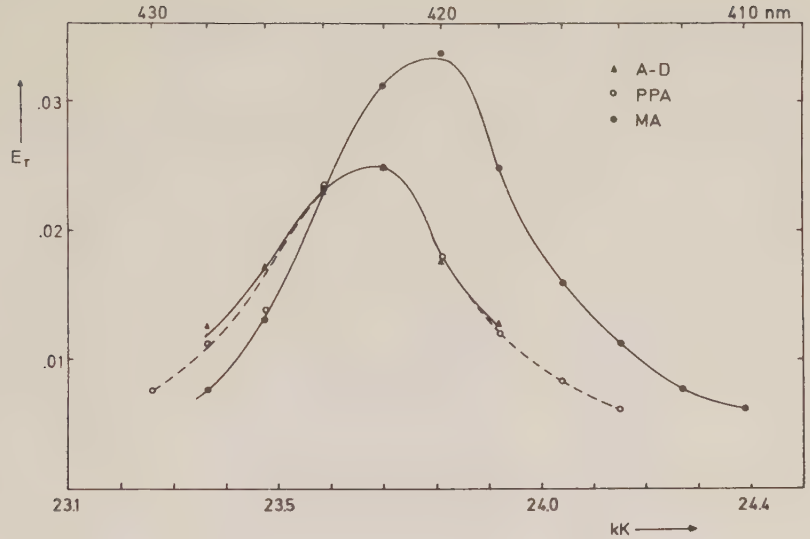


Abb. 14 Triplett-Triplett-Absorption im Bereich des Maximums von MA, PPA und A——D in MCH.
Die Spektren wurden unter verschiedenen Anregungsbedingungen aufgenommen und sollten nur die Lage der Maxima zeigen. Die E_T-Werte stimmen deshalb nicht mit denen in Tab. 11 überein.

2.1.7 Tieftemperatur-Blitzlichtmessungen

In MCH wurde von MA und PPA die Temperaturabhängigkeit der Extinktion (E_T) gemessen. Die PPA-Werte sind in Abb. 15 graphisch aufgetragen. Mit abnehmender Temperatur geht die Tripletausbeute zurück. Gleichzeitig verschiebt sich das Maximum zu längeren Wellen.

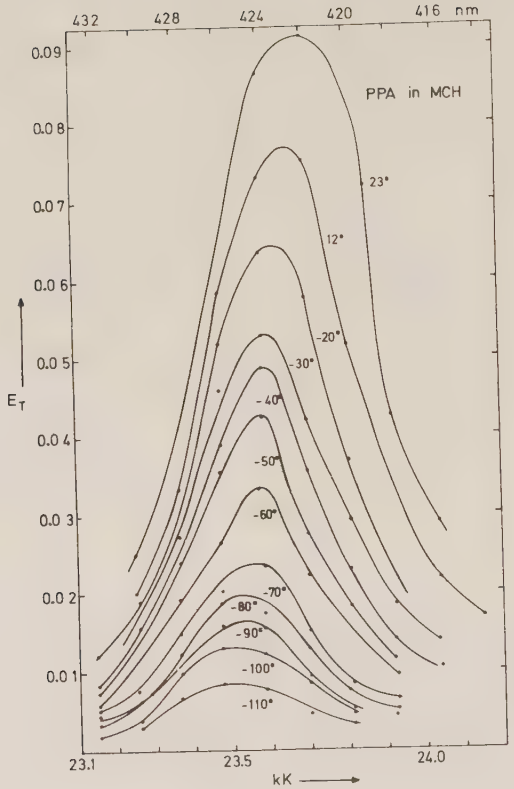


Abb. 15 Triplett-Triplett-Absorption von PPA in MCH bei verschiedenen Temperaturen im Bereich des Maximums. Extinktion E_T bei 10 cm Schichtdicke

Die auf Zimmertemperatur bezogenen Relativwerte sind in Tabelle 12 enthalten.

$T^{o}C$	MA in MCH		PPA in MCH	
	E_T^o	E_T^{rel}	E_T^o	E_T^{rel}
23	.750	1	.570	1
10			.496	.87
0	.668	.89	.479	.84
-10	.690	.92	.439	.77
-20	.675	.90	.399	.70
-30	.600	.80	.331	.58
-40	.555	.74	.308	.54
-50	.480	.64	.268	.47
-60	.428	.57	.211	.37
-70	.383	.51	.148	.26
-80	.270	.36	.120	.21
-90	.240	.32	.103	.18
-100	.173	.23	.080	.14
-110	.143	.19	.029	.094

Tab. 12 Temperaturabhängigkeit der Triplettausbeute von MA und PPA in MCH

Die Geschwindigkeitskonstante des Triplettzerfalls $[k_d(sec^{-1})]$ logarithmisch gegen $\frac{1}{T}$ aufgetragen (Abb. 16) zeigt für MA und PPA eine Abnahme mit abnehmender Temperatur.

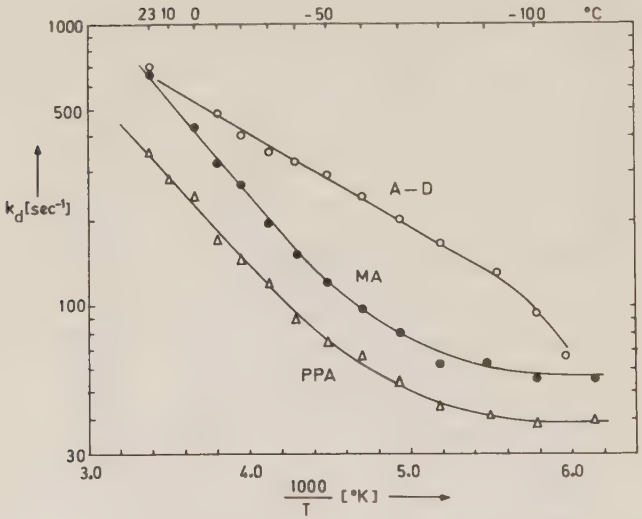


Abb. 16 Geschwindigkeitskonstante k_d des Triplettzerfalls von MA, PPA und A——D in MCH bei verschiedenen Temperaturen

Im Bereich des Maximums wurde die Triplett-Triplett-Absorption für A——D in MCH, DEE, THF und ACN untersucht. Die Temperaturabhängigkeit der Extinktion ist zusammen mit der Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzintensitäten in Tab. 13 (MCH), Tab. 14 (DEE und THF) und Tab. 15 (ACN) zusammengefaßt.
In Abb. 17 sind die Extinktionswerte bei verschiedenen Temperaturen in den 4 Lösungsmitteln graphisch dargestellt.

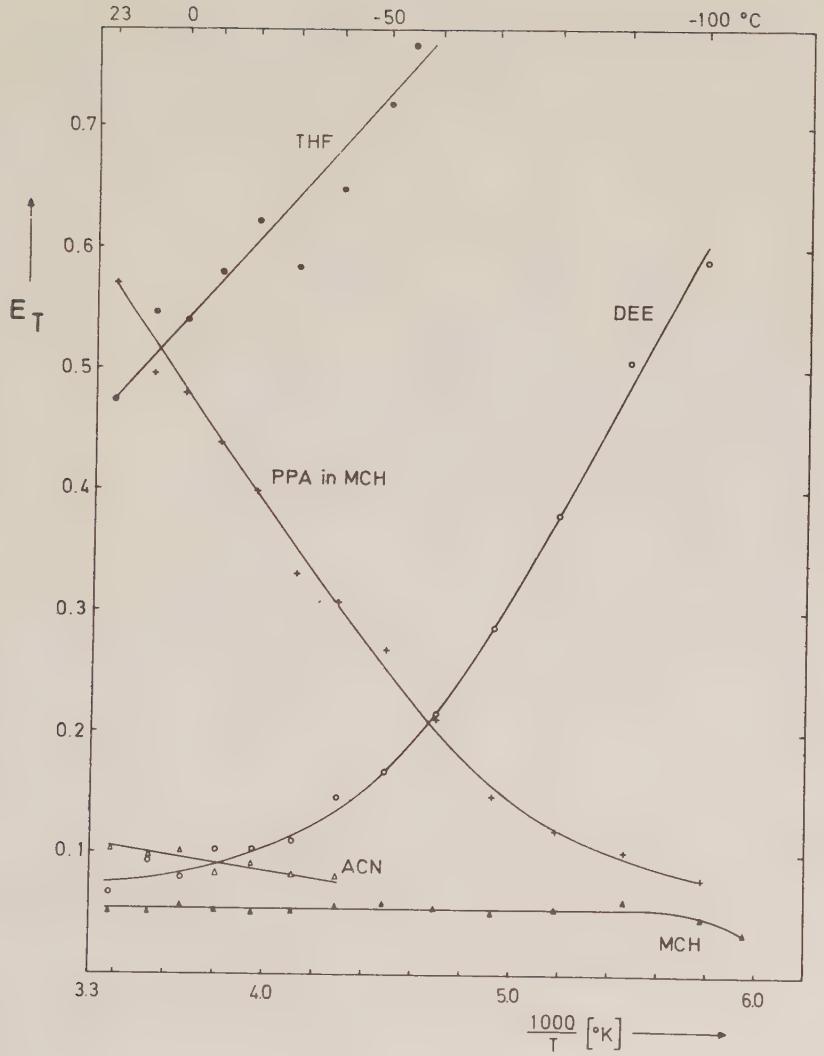


Abb. 17 Triplett-Triplett-Absorption als Funktion der Temperatur: A——D in MCH (Tab. 13), DEE und THF (Tab. 14) sowie ACN (Tab. 15). Zum Vergleich sind die Werte für PPA in MCH (Tab. 12) mit aufgetragen. Extinktion E_T bei 10 cm Schichtdicke.

	A——D in MCH		
$T^{o}C$	I_{rel}	I'_{rel}	E_T
23	1	1	.0516
10			.0510
0			.0572
-10	1.8	.94	.0528
-20			.0518
-30	3.0	.72	.0526
-40			.0565
-50	4.1	.38	.0584
-60	5.1	.26	.0550
-70			.0516
-80	6.0	.11	.0542
-90	6.7	.051	.0613
-100	6.9	-	.0477
-110			.0355

Tab. 13 Temperaturabhängigkeit der Akzeptor-Fluoreszenz-Intensität (I_{rel}), der Hetero-Excimeren-Fluoreszenz-Intensität (I'_{rel}) und der Triplett-Triplett-Absorption (E_T) von A——D in MCH

	A——D in DEE				A——D in THF			
$T^{\circ}C$	I_{rel}	I'_{rel}	E_T	E_T^{rel}	I_{rel}	I'_{rel}	E_T	E_T^{rel}
23	1	1	.0677	1	1	1	.474	1
10			.0935	1.38	1.1	.88	.546	1.15
0			.0799	1.18	1.28	.75	.540	1.14
-10	1.1	1.0	.103	1.52	1.40	.64	.580	1.22
-20			.103	1.52	1.55	.55	.622	1.31
-30			.110	1.63	1.62	.48	.584	1.23
-40			.146	2.16	1.71	.40	.649	1.37
-50	.64	.80	.167	2.47	1.74	.35	.719	1.52
-55					1.75	.32	.767	1.62
-60			.216	3.19				
-70	.50	.57	.287	4.24				
-80	.49	.48	.380	5.61				
-90	.50	.37	.507	7.49				
-100	.50	.30	.590	8.72				

Tab. 14 Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzintensitäten (Akzeptor-Fluoreszenz I_{rel} und Hetero-Excimeren-Fluoreszenz I'_{rel}) sowie der Triplett-Triplett-Absorption (E_T) von A——D in DEE und THF

	A——D in ACN		
T°C	I_{rel}	I'_{rel}	E_T
23	1	1	.103
10	1.17	.91	.0980
0	1.20	.82	.101
-10	1.28	.73	.0838
-20	1.37	.64	.0917
-30	1.45	.57	.0822
-35	1.47	.54	.0815

Tab. 15
Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzintensitäten (Akzeptor-Fluoreszenz I und Hetero-Excimeren-Fluoreszenz I') und der Triplett-Triplett-Absorption (E_T) von A——D in ACN.

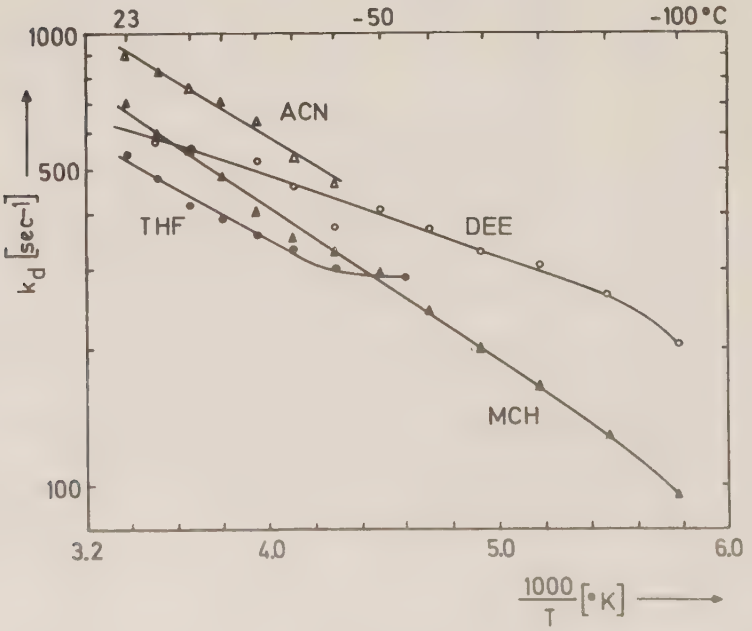


Abb. 18 Geschwindigkeitskonstante k_d des Triplettzerfalls von A——D in verschiedenen Lösungsmitteln in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Abnahme der Geschwindigkeitskonstanten des Triplettzerfalls (k_d) mit abnehmender Temperatur ist in Abb. 18 für A——D in den 4 Lösungsmitteln wiedergegeben.

Die starke Zunahme der Triplettausbeute von A——D in DEE mit abnehmender Temperatur und die Rotverschiebung des Absorptionsmaximums ist in Abb. 19 dargestellt.

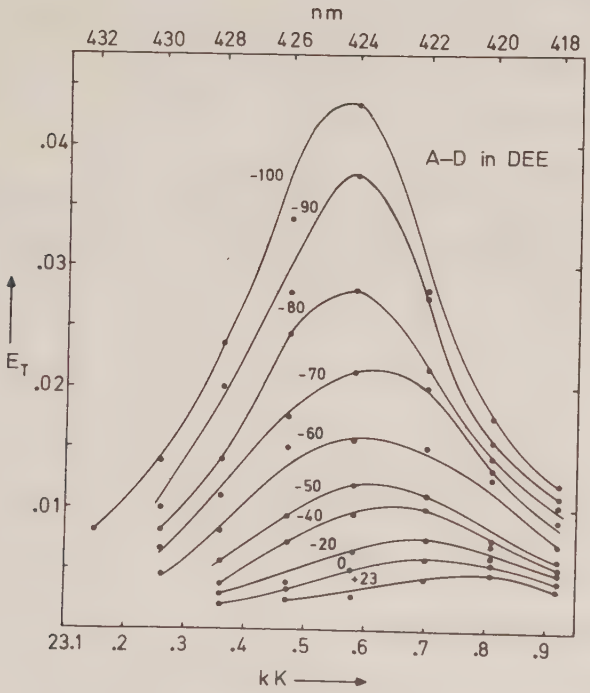


Abb. 19 Triplett-Triplett-Absorption von A——D in DEE bei verschiedenen Temperaturen im Bereich des Maximums.

2.2 Vergleichende Untersuchungen am intermolekularen A+D-System

Die Messungen mit angeregtem $\overset{*}{MA}$ (Akzeptor) und DMA (Donor) wurden zum Vergleich mit A——D durchgeführt. Wenn man aus der Halbwertskonzentration der Löschung die Menge an DMA berechnet, die nötig ist, um die MA-Fluoreszenz auf den Wert bei A——D (Spalte 2, Tab. 16) zu löschen, erhält man die Werte, die in Spalte 3 der Tab. 16 angegeben sind. Da diese hohen Löscherkonzentrationen die Eigenschaften der Lösung, insbesondere die DK, stark verändern würden, wurde in allen Lösungsmitteln die gleiche DMA-Konzentration von 0.22 Mol/l eingesetzt. Die MA-Konzentration betrug $1.2 \cdot 10^{-4}$ Mol/l. Die hieraus resultierende Löschung ist in Spalte 5 von Tab. 16 aufgeführt.

Lösungsmittel	$\frac{I}{I_o}$ für A——D	Berechnete Menge an DMA (Mol)	Zugesetzte Menge DMA (Mol)	$\frac{I}{I_o}$ A+D	$\frac{I^{A+D}}{I^{A-D}}$	$\frac{(I')^{A+D}}{(I')^{A-D}}$	Hetero Excimer νmax (kK)	A+D τ' (ns)	A——D τ' (ns)
MCH	.314	.22	.22	.295	.93	.64	21.41	71	78
DEE	∿.087	∿.55	.22	∿.10	1.25	.68	20.49	118	98
THF	.007	.55	.22	.055	7	.97	19.53	95	41
ACN	.009	1.87	.22	.033	3	-	-	-	-

Tab. 16

2.2.1 Fluoreszenz-Messungen

Die Fluoreszenzspektren der A——D und A+D Lösungen in den verschiedenen Lösungsmitteln sind in Abb. 20 a-c wiedergegeben.
Die Fluoreszenzlebensdauer des gelöschten Akzeptors wurde in MCH und ACN mit einer "Single Photon Counting"-Apparatur bestimmt und ist in beiden Fällen < 1ns. Die Lebensdauer der Hetero-Excimeren-Fluoreszenz wurde mit einem Stickstofflaser bestimmt (Spalte 9, Tab. 16). In den Spalten 6 und 7 ist das Verhältnis der Fluoreszenz-Intensitäten der

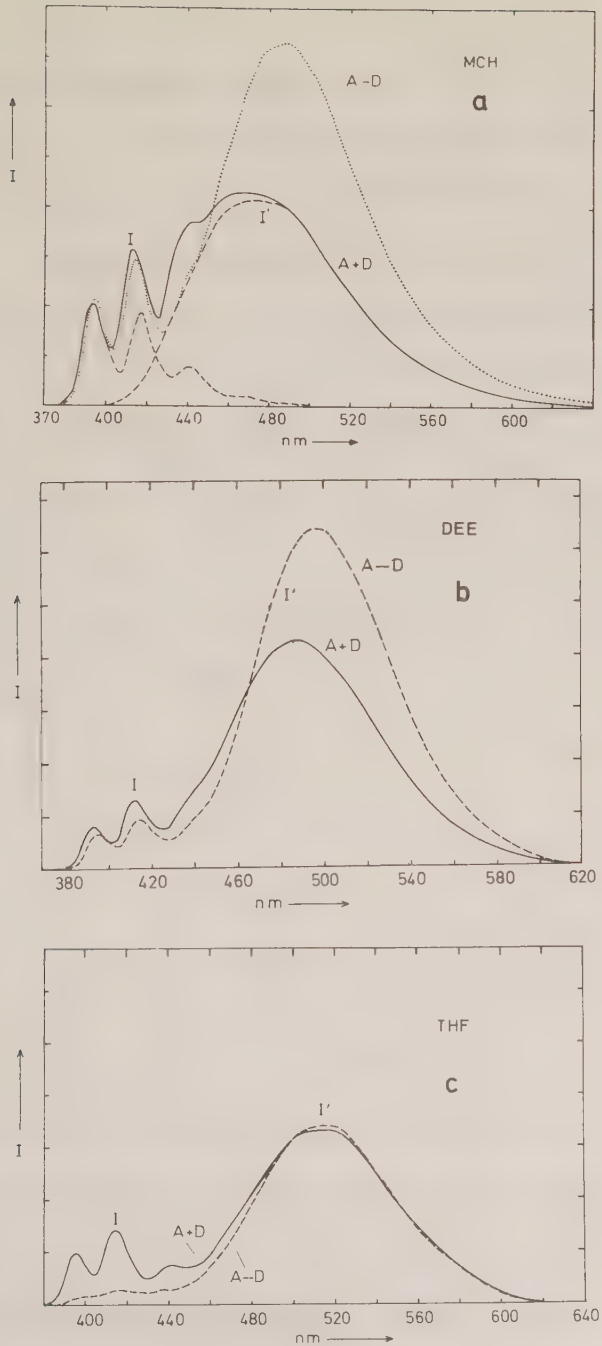


Abb. 20 (a,b,c)
Vergleich der Fluoreszenzspektren von A——D und A+D in a: MCH, b: DEE, c: THF.

2.2.2 Blitzlichtmessungen

Die MA + DMA-Lösungen wurden analog zu den A——D-Lösungen untersucht. Dabei wurde die Anregung von DMA durch eine 0.5 molare Filterlösung von 0.5 M DMA zwischen der Blitzlampe und der Küvette verhindert. Der Zerfall des Tripletts folgte einer Reaktion gemischt 1. und 2. Ordnung. Die Temperaturabhängigkeit der Triplett-Triplett-Absorption wurde im Bereich des Maximums gemessen. Die Extinktionswerte sind in Tabelle 17 für die verschiedenen Lösungsmittel wiedergegeben.

T°C	MCH		DEE		THF		ACN	
	E_T^{rel}	E_T	E_T^{rel}	E_T	E_T^{rel}	E_T	E_T^{rel}	E_T
23	1	.248	1	.208	1	.251	1	.102
10			1.05	.218			1.06	.108
0	.88	.218	1.07	.223	1.06	.266	.96	.0979
-10	.83	.206	1.09	.227	.95	.238	1.06	.108
-20			1.10	.229	1.0	.251	.85	.0867
-30	.87	.216	.98	.204	1.01	.276	.89	.0907
-40			1.09	.227	1.14	.286	.73	.0744
-50	.89	.221	1.14	.237	1.14	.286		
-55					1.10	.276		
-60	1.0	.248	1.18	.245				
-70	1.05	.260*	1.25	.260				
-80			1.42	.295				
-90			1.29	.268				
-100			1.18	.245				

Tab. 17 Extinktionswerte E_T und E_T^{rel} des Akzeptortripletts im A+D System

* Bei dieser Temperatur ist der Donor (DMA) auskristallisiert.

2.3 Untersuchungen am intramolekularen System P——D

2.3.1 Absorptionsmessungen

P——D wurde in MCH, DEE, THF und ACN absorptionsspektroskopisch untersucht (Abb. 21, S.46). Als Vergleich für die Akzeptor-Komponente dient MP, das ebenfalls in den 4 Lösungsmitteln untersucht wurde. Die Messungen wurden an $2 - 5 \cdot 10^{-5}$ molaren Lösungen durchgeführt. Die Lage der Absorptionsmaxima, deren Extinktionskoeffizienten und relative Intensität für MP und P——D sind in den Tabellen 18 und 19 enthalten. Die ε-Werte sind für P——D im Bereich von 375-350nm mit Sicherheit zu hoch wegen einer Verunreinigung, die bei ca. 360 nm absorbiert (vgl. Abschnitt 2.3.3). Die höhere Extinktion bei P——D im Bereich von 300 nm ist durch die Absorption der Donor-Komponente bedingt. Die Lage der übrigen Absorptionsmaxima von P——D stimmt gut mit MP überein. Sie sind gegenüber Pyren um ca. 10 nm rotverschoben.

2.3.2 Fluoreszenzmessungen

Alle Fluoreszenzmessungen wurden an sorgfältig entgasten Lösungen durchgeführt. In Abb. 22 (S.51) ist oben das Fluoreszenzspektrum von MP in MCH, in der Mitte und unten (a-d) die Fluoreszenzspektren von P——D in den 4 verschiedenen Lösungsmitteln wiedergegeben. Die Spektren sind unter gleichen Anregungsbedingungen aufgenommen, wobei das Minimum im Absorptionsspektrum bei 333 nm als Anregungswellenlänge gewählt wurde. Neben der Akzeptor-Fluoreszenz, die dem ungelöschten MP bezüglich der Lage der Fluoreszenzmaxima ähnelt, tritt bei längeren Wellen die breite, strukturlose Hetero-Excimeren-Emission auf, die mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels eine Rotverschiebung erleidet. In ACN als Lösungsmittel ist keine Hetero-Excimeren-Emission mehr zu sehen. In Tab. 20 sind die relativen Intensitäten der verschiedenen Fluoreszenzmaxima aufgeführt, sowie

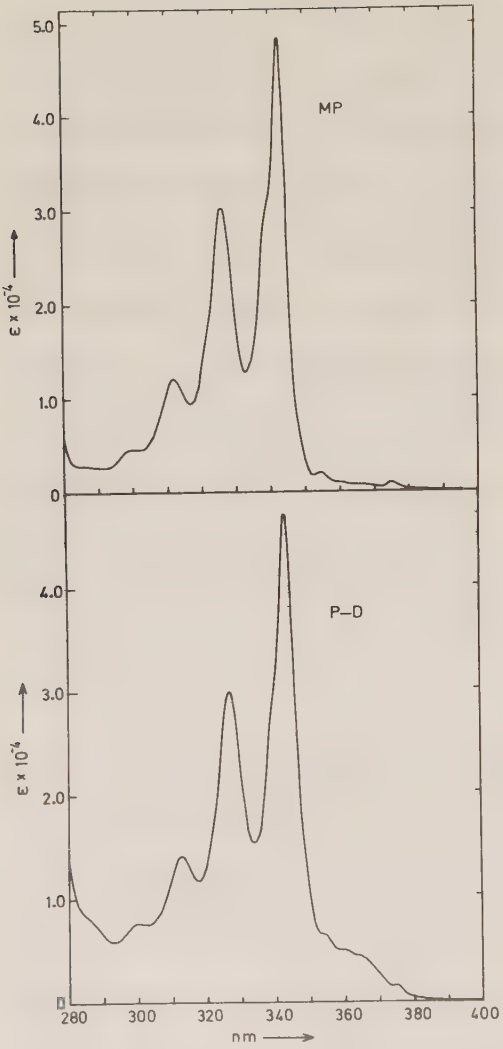


Abb. 21

Absorptionsspektren von MP und P——D in MCH

MCH	DEE	THF	ACN	MCH	DEE	THF	ACN	MCH	DEE	THF	ACN
Lage der Maxima (nm)				Relative Extinktion				Extinktionskoeffizienten ε			
375	375	375	375	.016	.023	.028	.029	758	910	1200	1260
360	360	360	360	.016	.014	.026	.019	758	535	1150	1010
355	355	355	355	.040	.047	.062	.050	1890	1870	2730	2270
343	342	344	342	1.0	1.0	1.0	1.0	47200	39570	44000	40700
326	326	327	325	.63	.66	.66	.68	29670	26200	29000	27000
312	312	313	311	.25	.27	.28	.28	11870	10700	12070	11000
300	300	301	299	.094	.11	.11	.12	5150	4300	4890	4500

Tab. 18 Lage der Absorptionsmaxima, deren relative Extinktion und Extinktionskoeffizienten von MP in verschiedenen Lösungsmitteln

MCH	DEE	THF	ACN	MCH	DEE	THF	ACN	MCH	DEE	THF	ACN
Lage der Maxima (nm)				Relative Extinktion				Extinktionskoeffizienten ε			
375	375	375	375	.037	.037	.066	.055	1600	1449	2610	2060
360	360	360	360	.12	.14	.14	.16	5000	5440	5620	5810
354	354	354	354	.15	.16	.19	.19	6360	6160	7630	7070
344	343	344	343	1.0	1.0	1.0	1.0	43000	39000	39560	37540
327	327	328	326	.64	.65	.67	.68	27270	23600	26500	25500
313	313	314	313	.30	.31	.33	.33	13640	12000	12850	12480
300	300	302	300	.16	.16	.17	.18	7270	6160	6830	6850

Tab. 19 Lage der Absorptionsmaxima, deren relative Extinktion und Extinktionskoeffizienten von P——D in verschiedenen Lösungsmitteln

die Lebensdauer τ_o von MP und die planimetrisch ermittelte relative Fluoreszenzintensität I_o^{rel}.

Die relative Intensität der Akzeptor-Fluoreszenzbanden von P——D ist bei 395 nm und 415 nm viel größer als die entsprechenden Banden von MP. Bei den Werten in der 3. und 4. Spalte von Tab. 20 wurde der Anteil der Hetero-Excimeren-Emission subtrahiert, wobei angenommen wurde, daß die Hetero-Excimeren-Bande symmetrisch ist. Wie im Abschnitt (2.3.3) gezeigt wird, ist die stärkere Fluoreszenz auf eine Verunreinigung mit Fluoreszenz-Maxima bei 395 nm und 415 nm zurückzuführen.

Lösungs-mittel	P——D Rel. Int.			MP Rel. Int.			I_o^{rel}	τ_o (ns)
nm —●	377	395	415	377	395	415		
MCH	1	1.02	0.36	1	0.51	0.16	1	250
DEE	1	1.01	0.45	1	0.51	0.15	0.98	254
THF	1	0.69	0.24	1	0.48	0.14	0.92	209
PN	1	0.73	0.26	-	-	-	-	-
ACN	1	0.71	0.26	1	0.50	0.15	1.02	209

Tab. 20 Lage der Fluoreszenzmaxima und deren relative Intensität von P——D und MP in verschiedenen Lösungsmitteln. Relative Intensität (I_o^{rel}) und Fluoreszenzlebensdauer (τ_o) von MP.

Zum Vergleich der Intensität der Akzeptor-Fluoreszenz von P——D in verschiedenen Lösungsmitteln und zur Bestimmung des Löschgrades muß deshalb der Peak bei 377 nm als Bezug genommen werden. Das Anregungsspektrum stimmt bei dieser Wellenlänge sehr gut mit dem Absorptionsspektrum überein (Abb. 23, S. 53). Für die Intensität

der Hetero-Excimeren-Emission in Tab. 21 wurde die Höhe des Bandenmaximums gemessen. Zum Vergleich mit der intermolekularen Fluoreszenzlöschung wurde eine Lösung von 1.6×10^{-5}M Methylpyren und 5.25×10^{-3}M Dimethylanilin in Acetonitril untersucht. In entgaster Lösung war das Verhältnis $\frac{I^{MP+DMA}}{I_o^{MP}}$ = 0.069 im Vergleich zu 0.016 für P——D, wo P und D im Verhältnis von 1 : 1 zueinander vorliegen. Genau wie bei der geketteten P——D Verbindung konnte keine Hetero-Excimeren-Emission festgestellt werden.

Lösungsmittel	I	I'	I_o	$\frac{I}{I_o}$	$\frac{I'}{I}$	I_{rel}	I' rel	λ_{max} (nm) (I')	τ' (ns)
MCH	2.3	3.06	33.8	0.068	1.33	1	1	465	106
DEE	1.06	2.34	31.2	0.034	2.21	0.46	0.76	522	143
THF	0.44	0.64	31.9	0.013	1.40	0.19	0.21	532	129
PN	0.12	0.25	-	-	0.08	0.052	0.08	∿570	52
ACN	0.59	-	35.2	0.016	-	0.26	-	-	-

Tab. 21 Fluoreszenzintensitäten von P——D (I und I') und MP (I_o) in verschiedenen Lösungsmitteln, sowie λ_{max} der Hetero-Excimeren-Emission und deren Lebensdauer τ'.

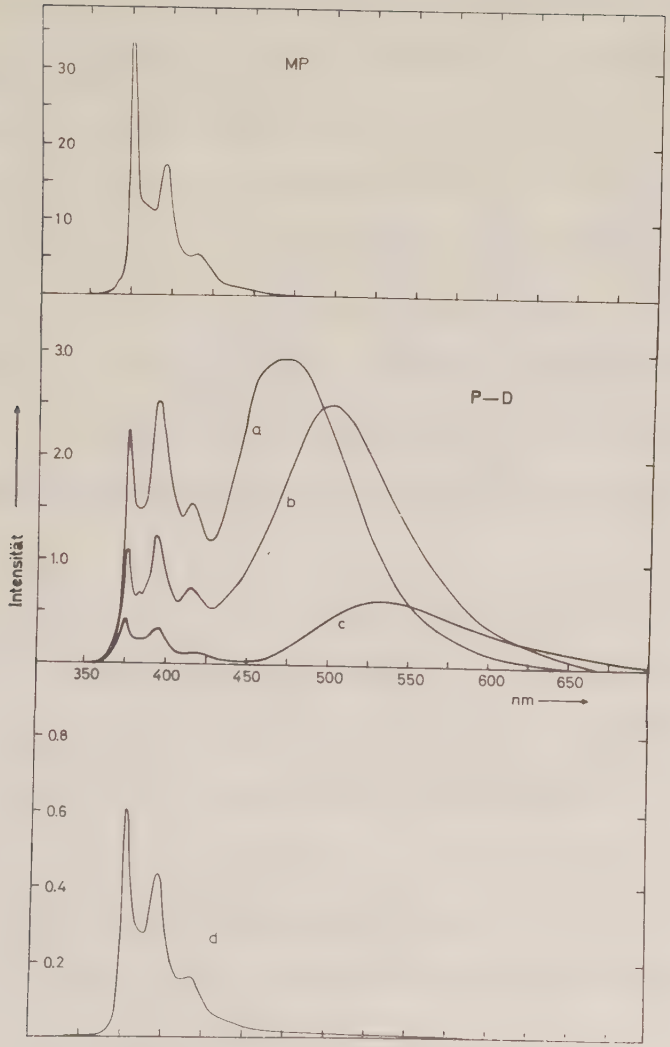


Abb. 22 Fluoreszenzspektren (korrigiert):
MP in MCH, P——D in 4 Lösungsmitteln (a: MCH, b: DEE, c: THF, d: ACN).

Intensität in willkürlichen Einheiten

2.3.3 Anregungsspektren

Aus Tabelle 20 geht hervor, daß das Verhältnis der Intensität der Fluoreszenzmaxima von MP nicht dem der Akzeptor-Fluoreszenz in P——D entspricht. Auch bei den Absorptionsspektren ist die Extinktion im langwelligen Bereich zwischen 350 und 365 nm höher als in MP. Es wurden von P——D in allen Lösungsmitteln Anregungsspektren sämtlicher Fluoreszenzmaxima aufgenommen. Dabei wurde festgestellt, daß die Spektren bei der kurzwelligsten Emissionsbande (377 nm) und im Bereich der Hetero-Excimeren-Bande (λ_{max} = 465 nm) genau dem Absorptionsspektrum entsprechen. Bei den Emissionswellenlängen 395 nm und 415 nm beobachtet man dagegen eine zusätzliche Absorption bei 363 nm. Dies ist einer Verunreinigung zuzuschreiben, die bei 363 nm absorbiert und bei 395 nm und 415 nm Fluoreszenzmaxima besitzt.

In Abb. 23 sind drei Anregungsspektren in MCH wiedergegeben. Für den Vergleich der Fluoreszenzintensitäten von P——D in verschiedenen Lösungsmitteln und für die Bestimmung des Verhältnisses $\frac{I^{P-D}}{I^{MP}_{o}}$ wurde die Höhe des Fluoreszenzmaximums bei 377 nm benutzt, weil diese Werte durch die Fluoreszenz der Verunreinigung am wenigsten verfälscht werden. Dieses Verfahren hat allerdings den Nachteil, daß bei dem Vergleich der Spektren in verschiedenen Lösungsmitteln oder bei verschiedenen Temperaturen die Veränderung der Bandenform (Lösungsmittel-Verbreitung und Verschärfung bei tiefen Temperaturen) nicht in Rechnung gestellt werden kann.

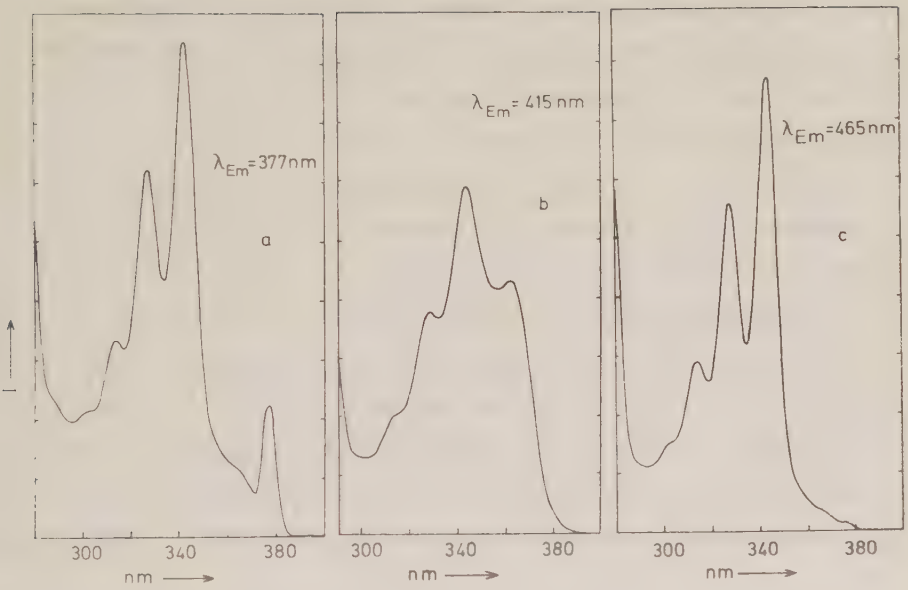


Abb. 23 Anregungsspektren von P——D in MCH (entgast) bei der Emissionswellenlänge λ_{Em}:
a) 377 nm (mit Anregungs-Streulicht bei 377 nm),
b) 415 nm, c) 465 nm (λ_{max} der Hetero-Excimeren-Bande)
(Intensität I in willkürlichen Einheiten)

2.3.4 Tieftemperatur-Fluoreszenzmessung

An einem schnellregistrierenden Spektralphotometer wurden von MP und P——D die Fluoreszenzspektren bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. MP wurde in MCH und DEE untersucht. Die Fluoreszenzmaxima werden schärfer bei tieferen Temperaturen. Die Wahl eines bestimmten Maximums zur Bestimmung der Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit von der Temperatur ist also mit einem Fehler behaftet. In den Tab. 22 und 23 (S.59, 60) sind planimetrisch ermittelte Intensitäten mit der Peakhöhe bei 377 nm nebeneinandergestellt.

Zum Vergleich von I_o mit der Akzeptor-Fluoreszenz von P——D muß die Intensität des Maximums bei 377 nm verwendet werden (wegen der Verunreinigung in P——D, vergl. Abschnitt 2.3.3, S.52). Diese Intensitätswerte sind ebenfalls für MCH in Tab. 22 (s. auch Abb. 25) und für DEE in Tab. 23 wiedergegeben. P——D wurde in 4 Lösungsmitteln untersucht. Die Fluoreszenzintensität der Akzeptor-Fluoreszenz (I) wurde im Maximum bei 377 nm gemessen, die des Hetero-Excimeren im Maximum der unstrukturierten Bande. Die relativen Werte (bezogen auf Zimmertemperatur) sind für MCH und DEE in Tab. 24 (S.70) für THF und PN in Tab. 25 (S.71) enthalten. Die $\frac{I'}{I}$-Werte für P——D in MCH sind als Funktion der Temperatur in Abb. 24 aufgetragen. Aus der Steigung (s. S.27) ergibt sich die Aktivierungsenergie der Hetero-Excimeren-Bildung zu $\Delta H^{\ddagger}$ = 4.14kcal/Mol.

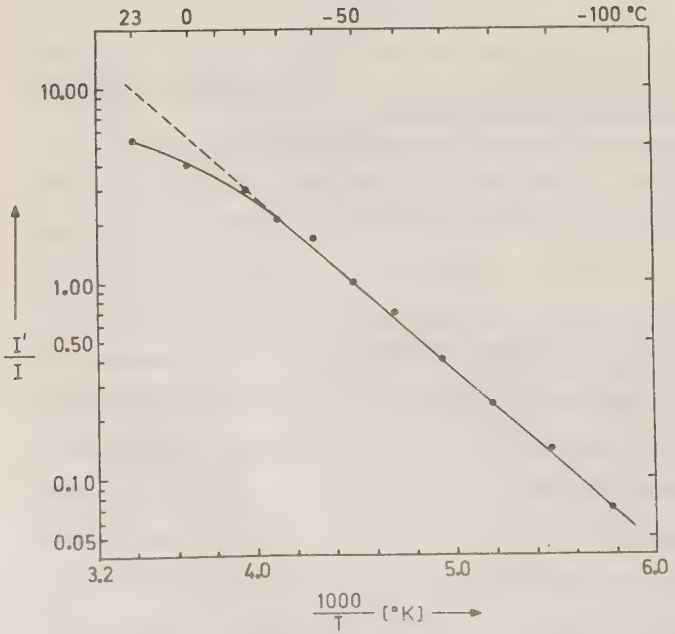


Abb. 24
lg $\frac{I'}{I}$ als Funktion der Temperatur für P——D in MCH

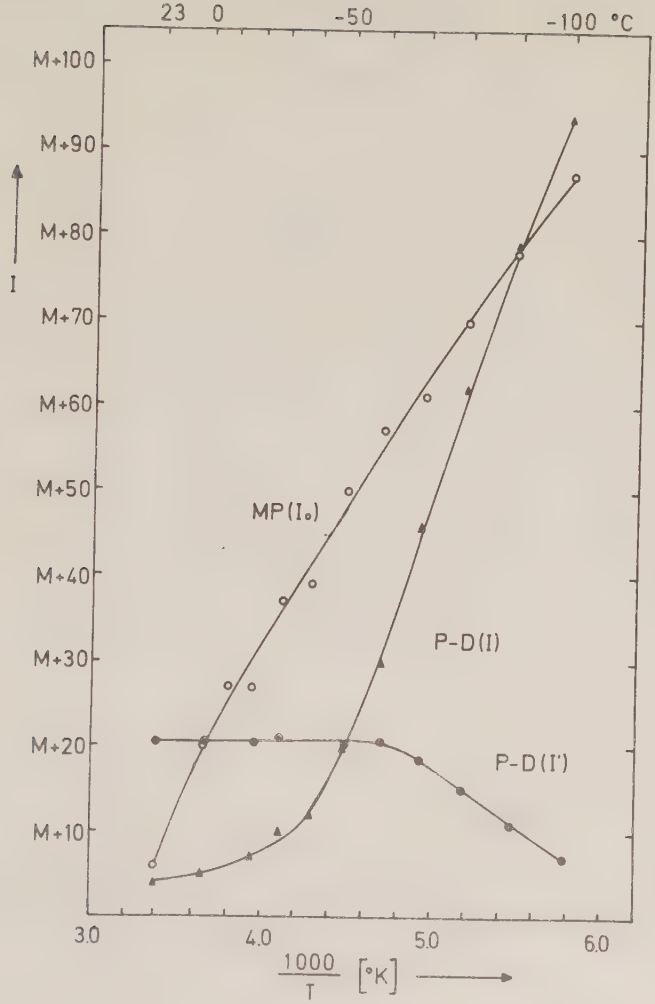


Abb. 25 Fluoreszenzintensitäten in MCH in Abhängigkeit von der Temperatur:
Akzeptor-Fluoreszenz von P——D (I) M=0, Hetero-Excimeren-Fluoreszenz (I') M=0, und MP-Fluoreszenz (I_o) M=50.

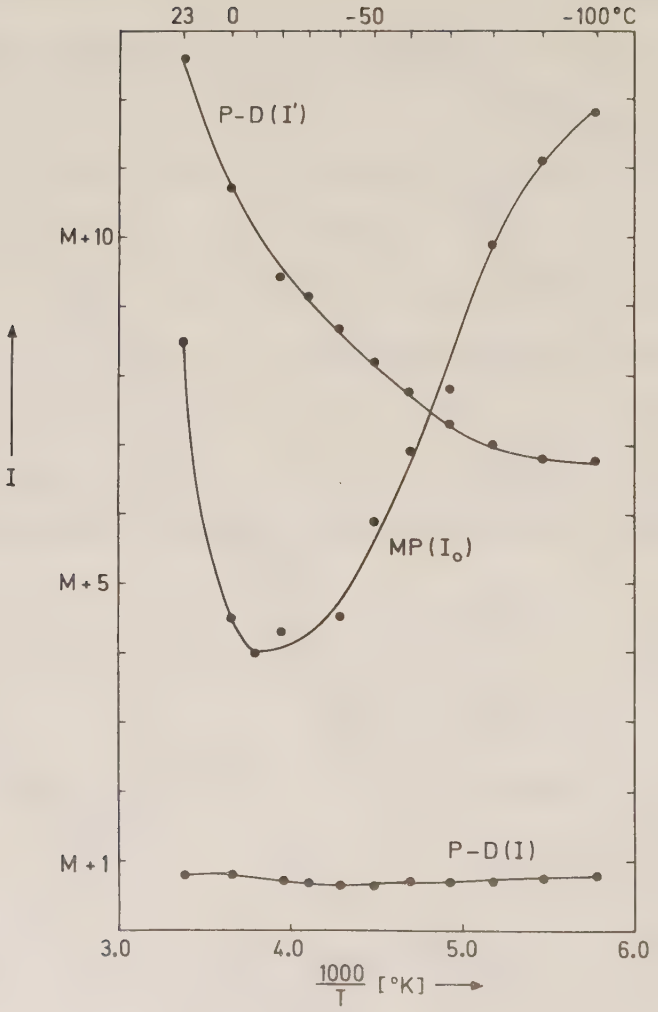


Abb. 26 Fluoreszenzintensität in DEE in Abhängigkeit von der Temperatur:
Akzeptor-Fluoreszenz von P——D (I) M=0, Hetero-Excimeren-Fluoreszenz von P——D (I') M=0 und MP-Fluoreszenz (I_o) M=15.

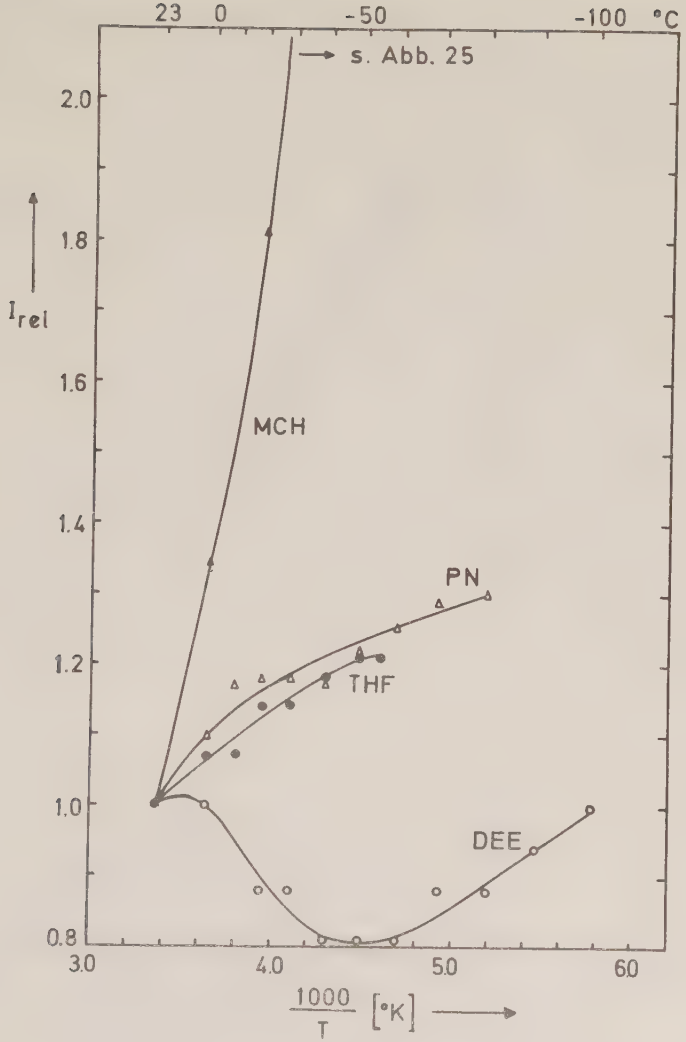


Abb. 27 Relative Intensität der Akzeptor-Fluoreszenz (I_{rel} bezogen auf 23°C) in Abhängigkeit von der Temperatur in verschiedenen Lösungsmitteln

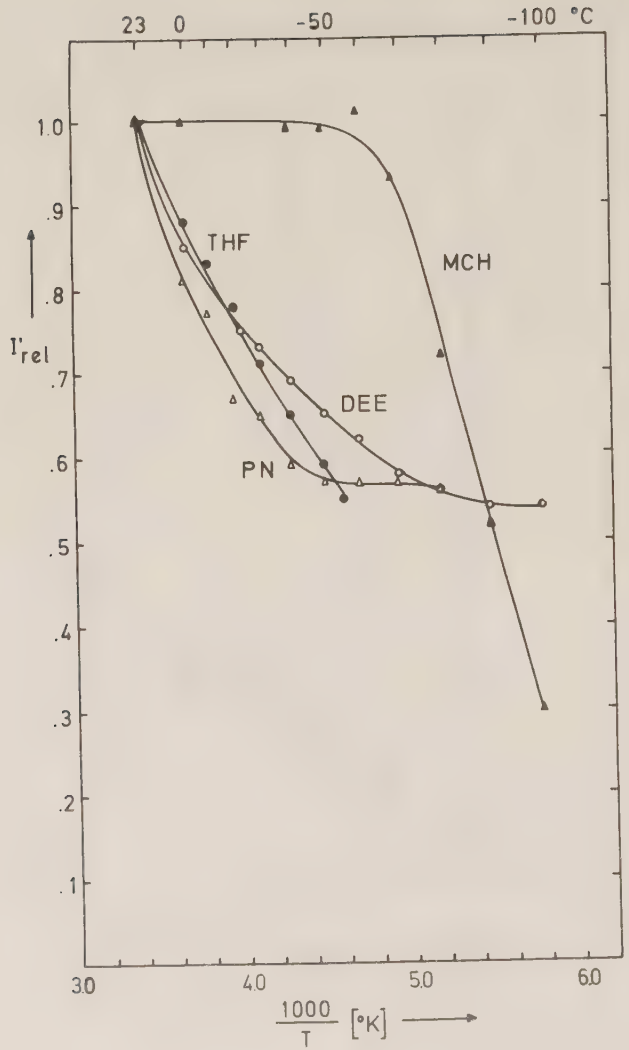


Abb. 28 Relative Intensität der Hetero-Excimeren-Fluoreszenz (I'_{rel} bezogen auf 23°C) in Abhängigkeit von der Temperatur in verschiedenen Lösungsmitteln.

	MP in MCH			P——D in MCH				
$T^{o}C$	a) I_o^{rel}	b) I_o^{rel}	b) I_o	b) I	I' bei 465 nm	$\frac{I}{I_o}$	τ (ns)	τ' (ns)
23	1	1	56	3.8	20.48	.068	12	106
0	1.23	1.26	70.7	5.1	20.71	.072	12	107
-20	1.33	1.37	76.7	6.9	20.70	.090	-	116
-30	1.48	1.56	87.4	10.1	21.21	.116	-	-
-40	1.47	1.59	89.0	12.1	20.33	.136	-	-
-50	1.64	1.79	100.0	20.2	20.03	.202	44	112
-60	1.71	1.91	107.0	30.2	20.84	.282	69	115
-70	1.69	1.98	111.0	46.3	18.98	.417	80	124
-80	1.84	2.14	120.0	62.0	14.88	.517	-	-
-90	1.94	2.29	128.0	79.0	11.06	.617	118	147
-100	2.08	2.44	137.0	93.5	6.55	.680	140	153
-110	2.20	2.62	147.0				163	175

Tab. 22 Fluoreszenzintensitäten von P——D (I und I'), MP (I_o) sowie die Lebensdauern (τ und τ') von P——D in MCH als Lösungsmittel

a) planimetrisch ermittelt (s.S.53),

b) aus der Peakhöhe bei 377 nm

	MP in DEE			P——D in DEE			
T°C	a) I_o^{rel}	b) I_o^{rel}	b) I_o	b) I	I' bei 522 nm	$\frac{I}{I_o}$	τ' (ns)
23	1	1	23.5	0.80	12.6	0.034	143
0	0.83	0.83	19.5	0.80	10.7	0.041	-
-10	0.78	0.81	19.0	-	-	-	142
-20	0.79	0.82	19.3	0.70	9.4	0.036	154
-30	-	-	-	0.70	9.1_5	-	141
-40	0.77	0.83	19.5	0.65	8.6_5	0.033	145
-50	0.81	0.89	20.9	0.65	8.2	0.031	144
-60	0.85	0.93	21.9	0.70	7.7_5	0.032	140
-70	0.86	0.97	22.8	0.70	7.3	0.031	153
-80	0.94	1.06	24.9	0.70	7.0	0.028	146
-90	0.92	1.11	26.1	0.75	6.8	0.029	144
-100	0.95	1.14	26.8	0.80	6.7_5	0.030	128

Tab. 23 Fluoreszenzintensitäten von P——D (I und I'), MP (I_o) sowie die Lebensdauer (τ') von P——D in DEE

a) planimetrisch ermittelt (s.S. 53),

b) aus der Peakhöhe bei 377 nm

2.3.5 Messung der Fluoreszenzlebensdauern

Mit Hilfe des Stickstofflasers (s.S.115) wurde die Fluoreszenzlebensdauer von MP in MCH, DEE, THF und ACN bestimmt. Der Logarithmus der Fluoreszenzintensität als Funktion der Zeit aufgetragen (Abb. 29) ergibt Geraden. Die aus deren Steigung ermittelten Fluoreszenzlebensdauern sind in Tab. 20 zusammengefaßt.

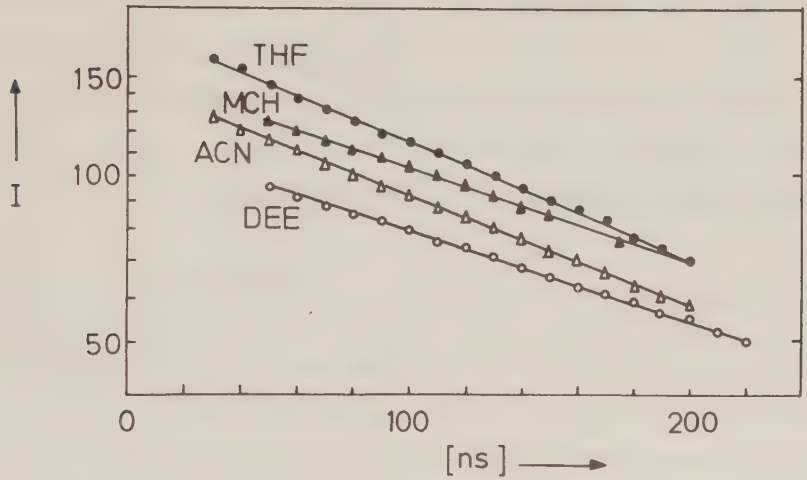


Abb. 29 Fluoreszenzintensität I von MP (in willkürlichen Einheiten) als Funktion der Zeit in verschiedenen Lösungsmitteln

Eine mit DMA gelöschte Probe von MP in ACN (MP = $1.6 \cdot 10^{-5}$ molar; DMA = $5.25 \cdot 10^{-3}$ molar) hatte bei 93 %iger Löschung der MP-Fluoreszenz eine Lebensdauer von 13 ns.

Ebenfalls wurde von P——D in MCH, DEE, THF und PN die Fluoreszenzlebensdauer der Hetero-Excimeren-Emission bestimmt. Die Werte sind zusammen mit den Fluoreszenzintensitäten in Tab. 21 wiedergegeben. Wegen der starken Löschung der Akzeptor-Fluoreszenz konnte deren Lebensdauer am Stickstofflaser lediglich in MCH bestimmt werden.

2.3.6 Fluoreszenzlebensdauermessung in Abhängigkeit von der Temperatur

In MCH wurde von P——D die Änderung der Lebensdauer der Akzeptor-Fluoreszenz (τ) und der Hetero-Excimeren-Fluoreszenz (τ') mit abnehmender Temperatur gemessen. Die Werte sind in Tab. 22 wiedergegeben. Aus den τ-Werten ist ersichtlich, daß die Bildungsgeschwindigkeit des Hetero-Excimeren $\frac{1}{\tau}$, mit abnehmender Temperatur langsamer wird. Allgemein gilt bei einer derartigen Folgereaktion $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ für die Bildung und den Zerfall von [B]

$$[B] = [A_o]\ k_1\ (k_2-k_1)\ (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}), \qquad (17)$$

wenn zur Zeit t=0 $[B] = [B_o] = 0$ und $[A] = [A_o]$ ist.

Im quasistationären Zustand

$$k_1\ [A] = k_2\ [B]$$

vereinfacht sich diese Gleichung zu

$$[B] = [A_o]\ k_1/k_2\ e^{-k_1 t} \qquad (18)$$

Die in Tab. 22 angegebenen "Lebensdauern" τ' wurden durch Auftragen von lg I' (das der Konzentration [B] in der obigen Schreibweise proportional ist) gegen t aus der Steigung der resultierenden Geraden berechnet.

Bei Temperaturen oberhalb -40°C ist $k_2 \ll k_1$, und man erhält aus der Steigung die wahre Zerfallskonstante (k_2) des Hetero-Excimeren, bei sehr tiefen Temperaturen (quasistationärer Zustand) angenähert die Zerfallskonstante des angeregten Akzeptors. Die dazwischenliegenden Werte wurden nur aus dem letzten Teil der Zerfallskurven abgeschätzt und sollen lediglich das kontinuierliche Anwachsen der Lebensdauer τ' zeigen.

In DEE, wo die Löschung der Akzeptor-Fluoreszenz ($\frac{I}{I_o}$) unabhängig von der Temperatur ist (Tab. 23, S.60), bleibt auch die Hetero-Excimeren-Fluoreszenzlebensdauer bei abnehmender Temperatur konstant. Die Lebensdauer der Akzeptor-Fluoreszenz (τ) konnte mit dem Stickstofflaser wegen der starken Löschung nicht gemessen werden.
In THF bleibt τ' ebenfalls konstant und zeigt lediglich bei -55°C (kurz über dem Gefrierpunkt) einen kleineren Wert (Tab. 25, S.71).

2.3.7 Phosphoreszenzmessungen

Phosphoreszenzmessungen an MP und P——D in EPA bei 77 K zeigten ein Maximum bei 598 nm (= 16.7 kK), das mit der von D.S. McClure[34] gemessenen Lage von T_1 in Pyren bei 16.9 kK gut übereinstimmt.

2.3.8 Blitzlichtmessungen

Bei Zimmertemperatur wurde von MP und P——D das Triplett-Triplett-Absorptionsspektrum aufgenommen. Dabei wurde im Bereich von 375-650 nm in 3-5 nm-Schritten nach absorbierenden Zwischenstufen gesucht. Die erhaltenen Spektren (in MCH als Lösungsmittel) sind in Abb. 30 wiedergegeben.
Bei der Untersuchung von P——D ($2\text{-}5 \cdot 10^{-5}$ M Lösungen, OD = 1 bei 344 nm) wurde die Anregung der DMPT Donor-Komponente durch zwei WG 345 Filter zwischen den Blitzlampen und der Küvette verhindert.

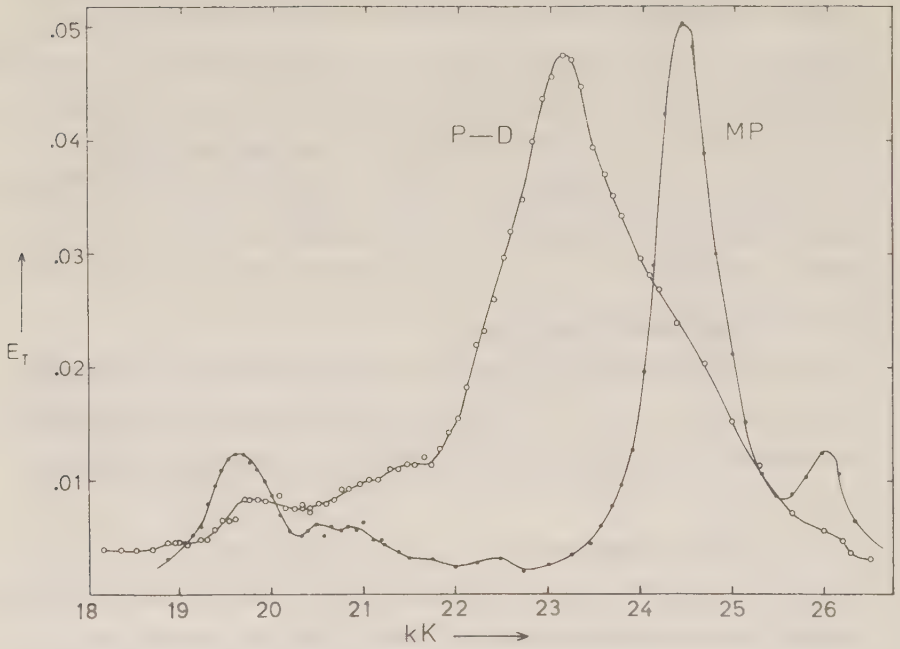


Abb. 30 Triplett-Triplett-Absorptionsspektrum von MP und P——D in MCH (nur Akzeptor-Teil von P——D angeregt), Küvettenschichtdicke 10 cm.

2.3.9 Tieftemperatur-Blitzlichtmessungen

MP wurde in MCH und ACN in Abhängigkeit von der Temperatur im Bereich des Maximums untersucht. Die Extinktionswerte in MCH sind in Tab. 24 (S. 70) enthalten und in Abb. 34 (S. 69) graphisch aufgetragen. Bei einer Temperaturerniedrigung von Zimmertemperatur auf -100°C nimmt die Triplettausbeute um den Faktor 2 ab. In ACN bleibt sie dagegen konstant, wie aus den Werten in Tab. 26, Spalte 2 (S. 72) hervorgeht. Bei der Auswertung dieser Messungen wurde eine leichte Rotverschiebung des Maximums bei abnehmender Temperatur berücksichtigt. Allerdings wurde nicht im ganzen Bereich

der Bande gemessen, so daß durch ein eventuelles Schärferwerden der Bande die E_T-Werte bei tiefen Temperaturen etwas zu hoch sein könnten. Beim Vergleich mit den P——D-Werten wurde die Abschwächung der Anregungsintensität durch die WG 345-Filter berücksichtigt. Der Triplettzerfall von MP genügte einer Reaktion 1. Ordnung, und die Geschwindigkeitskonstante $k_d(sec^{-1})$ als Funktion der Temperatur ist in Abb. 31 wiedergegeben.

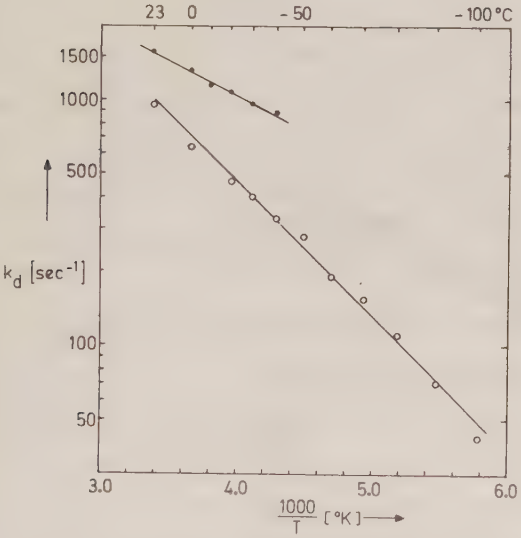


Abb. 31

Geschwindigkeitskonstante k_d des MP-Triplettzerfalls in ACN (•) und MCH (o) in Abhängigkeit von der Temperatur.

Von P——D wurde die Triplettbildung in verschiedenen Lösungsmitteln unter gleichen Anregungsbedingungen untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 34 graphisch aufgetragen und für die verschiedenen Lösungsmittel tabellarisch zusammengefaßt (MCH und DEE Tab. 24, THF und PN Tab. 25 und ACN Tab. 26). Der Triplett-Zerfall von P——D genügte in allen Lösungsmitteln einer Reaktion gemischter 1. und 2. Ordnung.

Die Maxima der Triplett-Triplett-Absorption von P——D (23.2 kK) und MP (24.5 kK) (Abb. 30) liegen um 1.3 kK auseinander, während das Maximum von Pyren an der gleichen Stelle liegt wie das von MP. Es ist nicht anzunehmen, daß der Substituent bei der geketteten Verbindung die Ursache ist für diese große Verschiebung, sondern sie ist wahrscheinlich auf eine Verunreinigung M mit einem tiefliegenden Triplettzustand $^3M^*$ zurückzuführen. Durch Übertragung der Triplettenergie wird der Triplettzustand des Moleküls M besetzt:

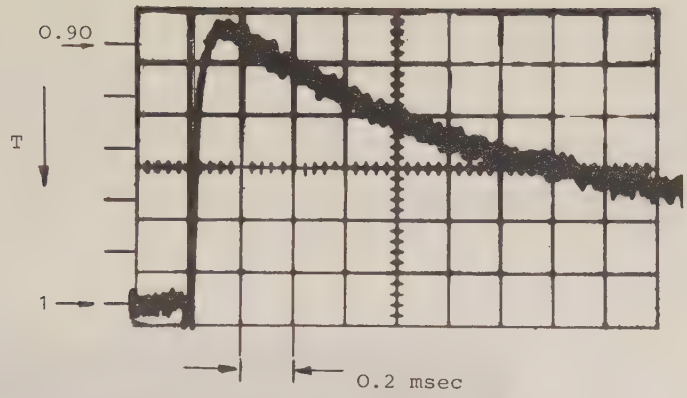
$$^3P^*——D + {}^1M \xrightarrow{k_q} {}^3M^* + {}^1P——D$$

Diese Annahme steht im Einklang mit dem relativ langsamen Anwachsen des Triplettsignals, das bei Zimmertemperatur (Abb. 32a) nach etwa 200 µsec abgeschlossen ist. Wenn die Energie-Übertragungs-Reaktion diffusionsbestimmt ist ($k_q \approx 2 \cdot 10^{10}$ l $Mol^{-1} sec^{-1}$), dann ist die Konzentration von M etwa 2×10^{-7} molar.

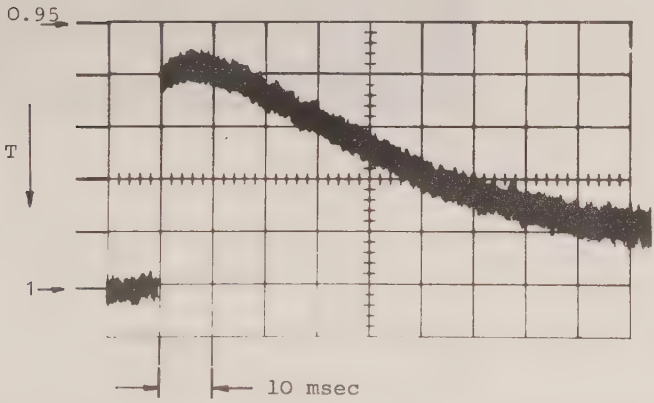
In einer $2.2 \cdot 10^{-5}$ molaren P——D-Lösung ist also die Konzentration der Verunreinigung etwa 1 % des gelösten Stoffes.

Daß die Energieübertragung auf M diffusionsbestimmt verläuft, geht aus der Temperaturabhängigkeit des "growing in" hervor. Während bei Zimmertemperatur vermutlich fast die gesamte beobachtete Triplett-Konzentration durch Energieübertragung gebildet wird (Abb. 32a), überwiegt der Anteil der direkt entstandenen Tripletts bei tiefer Temperatur. In Abb. 30b erkennt man deutlich, daß bei tiefen Temperaturen die Transienten-Absorption zum größten Teil sehr rasch aufgebaut wird und innerhalb von etwa 5 msec nur noch wenig anwächst.

In ACN wurde außer P——D auch eine Lösung von MP ($1.6 \cdot 10^{-5}$ molar) mit DMA ($5.25 \cdot 10^{-3}$ molar) untersucht. Neben der Triplett-Triplett-Absorption wurde hier die Absorption des Methylpyren-Radikalanions bei ca. 490 nm beobachtet (Tab. 26, S. 72), wie dies bereits für andere getrennte Systeme bekannt ist.



32a. Temp. 23°C; t = 0.2 msec/cm; V = 0.2 V/cm

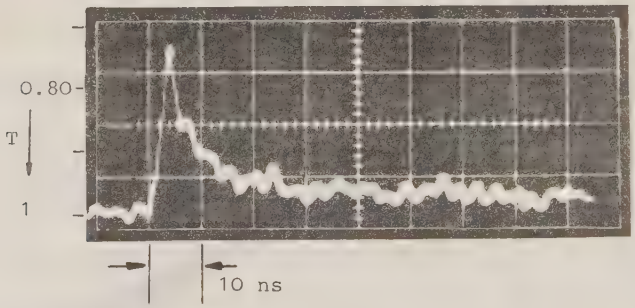


32b. Temp. -110°C; t = 10 msec/cm; V = 0.1 V/cm

Abb. 32 (a und b) Triplett-Triplett-Absorption von P——D in MCH bei 430 nm (V_o = 10 Volt) (T = Transmission der Lösung bei 10 cm Schichtdicke)

2.3.10 Absorptionsmessung am Stickstofflaser

P——D in ACN, mit Licht der Wellenlänge λ = 337 nm angeregt, zeigte im Bereich von 490-510 nm eine kurzlebige Absorption; die innerhalb der Lebensdauer des Blitzes (5 nsec) wieder abklingt. Dies entspricht dem Absorptionsbereich des Methylpyren-Radikalanions.



V = 10 mV/div (V_o = 120 mV)
t = 10 ns/div.

Abb. 33 Transmission einer Lösung von P——D in ACN bei 500 nm nach der Anregung mit dem Stickstofflaser.

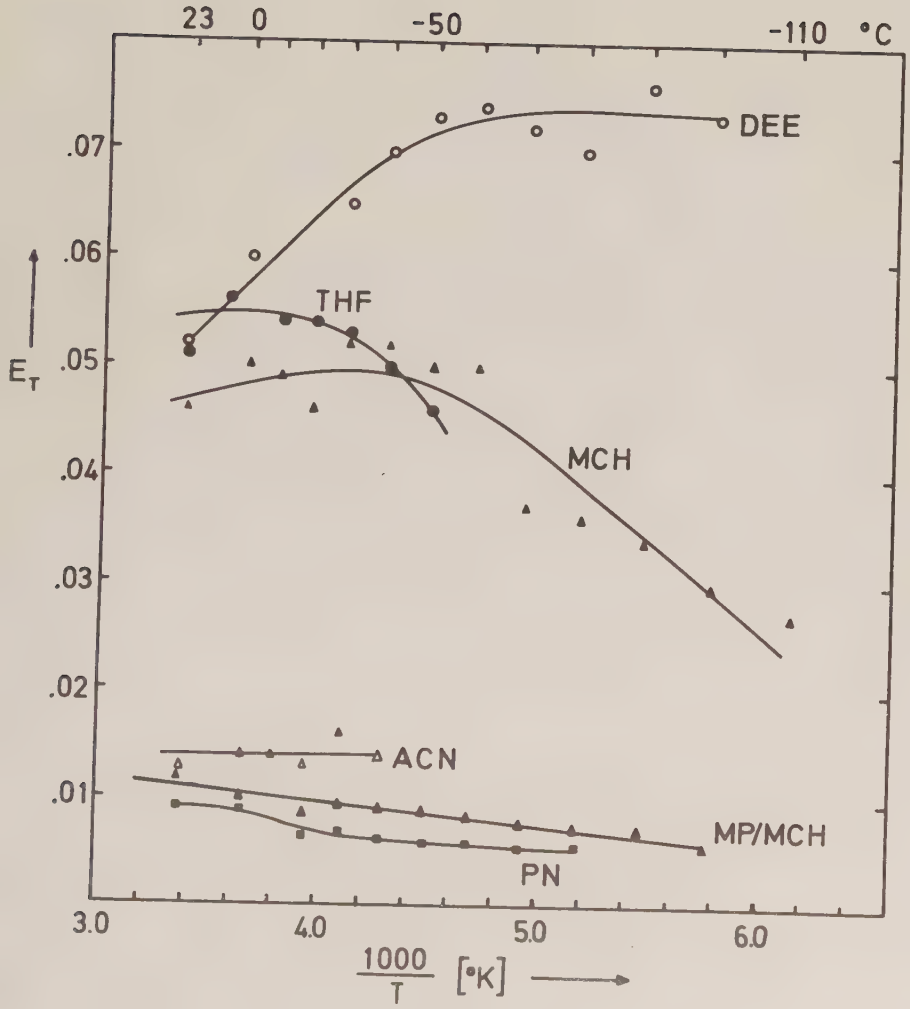


Abb. 34 Triplett-Triplett-Absorption von P——D in Abhängigkeit von der Temperatur in verschiedenen Lösungsmitteln und für MP in MCH

	P——D in MCH				MP in MCH		P——D in DEE			
$T^{o}C$	I_{rel}	I'_{rel}	E_T	E_T^{rel}	E_T^{MP}	$E_T^{MP\,rel}$	I_{rel}	I'_{rel}	E_T	E_T^{rel}
23	1	1	.046	1	.0118	1	1	1	.052	1
0	1.34	1.00	.050	1.09	.0100	0.85	1.00	0.85	.060	1.15
-10	-	-	.049	1.07	-	-	-	-	-	-
-20	1.81	1.00	.046	1.00	.0086	0.73	0.88	0.75	-	-
-30	2.65	1.03	.052	1.13	.0094	0.80	0.88	0.73	.065	1.25
-40	3.18	0.99	.052	1.13	.0091	0.77	0.81	0.69	.070	1.35
-50	5.31	0.99	.048	1.05	.0086	0.73	0.81	0.65	.073	1.40
-60	7.94	1.01	.048	1.05	.0083	0.70	0.81	0.62	.074	1.42
-70	12.18	0.91	.037	0.80	.0079	0.67	0.88	0.58	.072	1.39
-80	16.31	0.72	.036	0.78	.0073	0.62	0.88	0.56	.072	1.39
-90	20.78	0.52	.034	0.74	.0073	0.62	0.94	0.54	.076	1.46
-100	24.60	(0.34)	.030	0.65	.0059	0.50	1.00	0.54	.073	1.40
-110			.027	0.59						

Tab. 24 Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzintensitäten (I_{rel} & I'_{rel}) und Triplettausbeute (E_T und E_T^{rel} von P——D in MCH und DEE sowie die Triplettausbeute von MP in MCH (E_T^{MP} und $E_T^{MP(rel)}$)

	P——D in THF				P——D in PN		
T°C	I_{rel}	I'_{rel} bei 532nm	τ' (ns)	E_T	I_{rel}	I'_{rel} bei 570nm	E_T
23	1	1	129	.051	1	1	.0091
17	1.03	0.97					
10	1.07	0.96					
0	1.07	0.88	129	.056	1.10	0.81	.0089
-10	1.07	0.83	129	.054	1.17	0.77	.0073
-20	1.14	0.78	126	.054	1.18	0.69	.0067
-30	1.14	0.71	125	.053	1.18	0.65	.0070
-40	1.18	0.65	126	.050	1.15	0.59	.0062
-50	1.21	0.59		.046	1.22	0.57	.0061
-55	1.21	0.55	116				
-60					1.25	0.57	.0060
-70					1.29	0.57	.0057
-80					1.30	0.56	.0057

Tab. 25 Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzintensitäten (I_{rel} und I'_{rel}), der Extinktion des Tripletts (E_T) und der Hetero-Excimeren-Lebensdauer (τ') von P——D in THF und PN

	MP		P——D		MP + DMA			
$T^{o}C$	E_T^{MP}	Rel E_T^{MP}	E_T^{P-D}	Rel E_T^{P-D}	E_T^{MP}	Rel E_T	$E_A^{MP^-}$	Rel E_A
23	.0068	1	.013	1	.013	1	.045	1
0	.0071	1.04	.014	1.08	.013	1.0	.061	1.35
-10	.0068	1.0	.014	1.08	.013	1.0	.064	1.42
-20	.0068	1.0	.013	1.00	.013	1.0	.066	1.47
-30	.0069	1.0	.016	1.23	.013	1.0	.065	1.44
-40	.0069	1.0	.014	1.08	.015	1.1	.062	1.38

Tab.26 Temperaturabhängigkeit der Extinktionen des Tripletts (E_T und E_T^{rel}) von P——D und MP [(E_T^{MP}) gelöscht und ungelöscht] sowie des Radikalanions MP^- ($E_A^{MP^-}$) in ACN.

3. D I S K U S S I O N

3.1 Das intramolekulare System A——D

3.1.1 Einleitung

Eine qualitative Betrachtung der Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Verbindung A——D in den verwendeten Lösungsmitteln MCH, DEE, THF und ACN zeigt das Verhalten, das man von einer Verbindung erwartet, bei der ein Elektronakzeptor A über eine C_3-Kohlenstoffkette mit einem Donator D verknüpft ist.
Die Absorptionsspektren (Abb. 5) sind praktisch identisch mit denen, die man bei der Mischung äquimolarer Mengen A (9-Methylanthracen MA) und D (Dimethylanilin DMA) erhält (Tab. 6). Im Grundzustand wird also kein Elektron-Donator-Akzeptor-Komplex (EDA-Komplex) gebildet.
Auch bei den Fluoreszenzspektren bereitet die qualitative Interpretation keine Schwierigkeiten. Wählt man für die Anregung der Fluoreszenz eine Wellenlänge, die nur vom Akzeptorteil des Moleküls absorbiert wird ($\lambda > 350$ nm), so beobachtet man die Emission des lokal angeregten Zustandes $^1\overset{*}{A}$——D (Akzeptor-Fluoreszenz), deren Maxima bei den gleichen Wellenlängen liegen wie beim 9-Methylanthracen (MA) bzw. Propylphenylanthracen (PPA), (Tab. 7) und zusätzlich eine unstrukturierte Emission bei längeren Wellenlängen, die dem Hetero-Excimeren $^1(A^-\overset{\frown}{D}^+)$ zugeschrieben werden kann. Erwartungsgemäß liegt das Maximum der Hetero-Excimeren Emission umso langwelliger, je polarer das Lösungsmittel ist (Abb. 6, S.20).
In getrennten Systemen A + D ist es einfach anzugeben, wie weit die Fluoreszenzintensität I des angeregten Akzeptors $\overset{*}{A}$ durch eine bestimmte Donatorkonzentration c_D gelöscht wird, weil man die Fluoreszenzintensität I_o bei der Donatorkonzentration $c_D = 0$ messen kann. (Das gilt natürlich auch für das umgekehrte System $\overset{*}{D}$ und A).

Der Grad der Löschung ist dann durch das Verhältnis I/I_o gegeben. Für eine verkettete Verbindung wie A——D ist der I_o-Wert natürlich nicht meßbar, und man ist gezwungen, eine Modellsubstanz als Bezug zu wählen, von der man annehmen muß, daß die Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_f^o genau so groß ist wie die der Akzeptor-Fluoreszenz von A——D, wenn keine Ladungsübertragung stattfände.

A——D ist ein in 9-Stellung substituiertes Anthracenderivat (Abb. 3, S. 11). Es lag deshalb nahe, die Fluoreszenzintensität von A——D mit 9-Methylanthracen (MA) zu vergleichen. Dieser Vergleich wird dadurch problematisch, daß der zweite angeregte Triplettzustand etwa 2.23 kcal über dem ersten angeregten Singlettzustand liegt[35]. Das hat zur Folge, daß die Intersystem-Crossing-Rate mit abnehmender Temperatur kleiner wird und die Fluoreszenzquantenausbeute entsprechend ansteigt (Tab. 10). Ein ähnliches Verhalten zeigt das PPA (Abb. 11), das als Bezugssubstanz noch eher in Frage kommt. Die höhere Fluoreszenzquantenausbeute in PPA (0.39) im Vergleich zu MA (0.27) könnte nach Bennett[35] darauf zurückzuführen sein, daß der T_2-Zustand im PPA noch weiter über dem S_1-Zustand liegt als im MA. Daß die Fluoreszenzquantenausbeute sehr stark von der Natur des Substituenten in 9-Stellung abhängt, geht auch daraus hervor, daß ϕ_f z. B. in 9-Vinylanthracen 0.76[30], in 9-Cyanoanthracen sogar noch höher[35] (nach Bowen[36] 1.0) ist. Man muß also damit rechnen, daß die Temperaturabhängigkeit von ϕ_f bei der Verbindung A——D anders ist als die der Bezugssubstanz, und damit können natürlich auch die Quantenausbeuten bei Zimmertemperatur unterschiedlich sein.

Wie die Abb. 6 u. 17 (S. 20 u. 37) zeigen, hängen die Fluoreszenz- und Triplettausbeuten sehr stark vom Lösungsmittel ab. Im Folgenden sollen deshalb die experimentellen Ergebnisse getrennt nach Lösungsmitteln diskutiert werden.

3.1.2 MCH als Lösungsmittel

3.1.2.1 Fluoreszenzmessungen

Aus den Fluoreszenzquantenausbeuten in Tab. 10 läßt sich mit den in der Einleitung gemachten Vorbehalten die Löschung der $^1\overset{*}{A}\!\!-\!\!-D$-Fluoreszenz ($\phi_f$) bestimmen:

$$\frac{\phi_f}{(\phi_f^o)^{MA}} = 0.31 \text{ und } \frac{\phi_f}{(\phi_f^o)^{PPA}} = 0.22$$

Hierfür sind als ϕ_f^o-Werte die Fluoreszenzquantenausbeuten von MA und PPA eingesetzt worden.

Vergleicht man das Verhältnis der ebenfalls gemessenen Fluoreszenzlebensdauern, so ergeben sich aus $\tau^{^1\overset{*}{A}\!\!-\!\!-D} = 1.5$ ns, $\tau_o^{MA} = 5.9$ und $\tau_o^{PPA} = 7.2$ ns die Werte $\frac{\tau}{\tau_o^{MA}} = 0.26$ bzw. $\frac{\tau}{\tau_o^{PPA}} = 0.21$, die innerhalb der Fehlergrenze, mit der $\tau^{^1\overset{*}{A}\!\!-\!\!-D}$ bestimmt werden kann, mit den Löschwerten übereinstimmen.

$1 - \frac{\phi_f}{\phi_f^o} = 0.78$ ist der Löschgrad, wenn man PPA als Bezugssubstanz wählt.

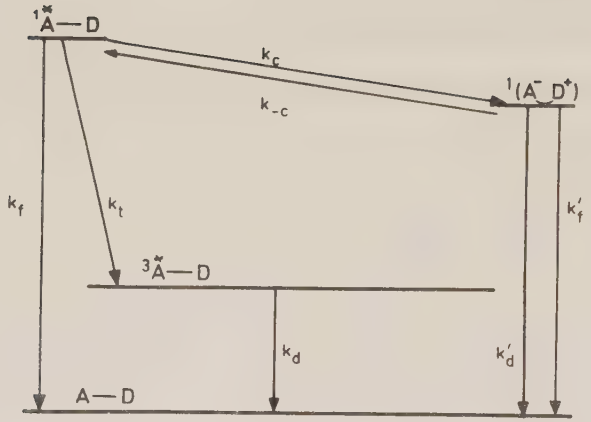
Die Quantenausbeute der Hetero-Excimeren-Fluoreszenz ist $\phi_f' = 0.5$ (Tab. 9), so daß der Anteil der strahlungslosen Desaktivierung $0.78 - 0.5 = 0.28$ beträgt, wobei der Übergang vom Hetero-Excimeren in den Triplettzustand keine Rolle spielt (s. unten).

Die Quantenausbeute der Komplexbildung ϕ_c liegt zwischen 0.78 und 0.5. Nimmt man den niedrigsten Wert, so ist

$$\phi_c \geq 0.5 \leq \frac{k_c}{k_c+k_f+k_t} = k_c \cdot \tau$$

Mit $\tau = 1.5$ ns (Tab. 9) berechnet sich für k_c ein Wert

$$k_c \geq 3.3 \cdot 10^8 \ (sec^{-1}) \qquad (19)$$



Schema 3:

Reaktionsablauf in MCH

Da MCH ein unpolares Lösungsmittel ist, ist die Bildung eines Ionenpaares ebenfalls auszuschließen.

3.1.2.2 Blitzlichtmessungen

Der Beitrag von k_t' zu ϕ_d' wurde durch Blitzlichtmessungen untersucht. Dazu wurde die Triplett-Triplett-Absorption (E_T^{A-D}) gemessen. Bei Zimmertemperatur ergab sich ein Wert von $E_T^{A-D} = 0.052$ (siehe Tab. 11).

Ungelöschte Proben von MA und PPA liefern unter vergleichbaren Bedingungen in MCH die Werte $E_T^{MA} = .75$ und $E_T^{PPA} = .57$.

Setzt man diese Werte in Beziehung zu den Löschdaten

$$\frac{\phi_f}{\phi_f^o} = \frac{E_T^{A-D}}{E_T^o}$$, so würde man erwarten, daß die Triplettausbeute aus dem lokal angeregten Zustand von A——D

$E_T^{AD} = 0.125$ (bezogen auf PPA) oder

$E_T^{AD} = 0.235$ (bezogen auf MA) ist.

Im Experiment findet man also eine 2.4 (bezogen auf PPA) bis 4.6 (bezogen auf MA) mal kleinere Triplettausbeute als man auf Grund des noch vorhandenen lokal angeregten Zustandes erwarten würde. Daraus muß man schließen, daß die Triplettausbeute im $\overset{*}{A}$——D kleiner ist als in der Modellsubstanz. Vermutlich liegt das T_2-Niveau noch weiter über dem S_1-Niveau als bei PPA oder MA. Es ist deshalb sehr unwahrscheinlich, daß aus dem Hetero-Excimeren ein nennenswerter Beitrag zur Triplettbildung stammt. Diese Annahme ist wichtig für die Diskussion der Ergebnisse in den anderen Lösungsmitteln. Deshalb wurde der Zusammenhang zwischen Fluoreszenz- und Triplettausbeute auch bei tieferen Temperaturen untersucht, weil durch diese Messungen Aufschlüsse über den Zusammenhang von Löschmechanismus und der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels gewonnen werden.

3.1.2.3 Temperatureinflüsse

Die relative Änderung der Fluoreszenzintensität der $\overset{*}{A}$——D Fluoreszenz und die des Hetero - Excimeren mit der Temperatur in MCH ist in Abb. 8 u. 9 dargestellt. Während I bei -90°C nur um den Faktor 7 zunimmt, geht I' bei -90°C um den FAktor 20 zurück. $\log \frac{I'}{I}$ als Funktion von $\frac{1}{T}$ (K) aufgetragen ergibt eine Gerade (Abb. 10), mit der Aktivierungsenergie der Komplexbildung $\Delta H^{\ddagger}$ = 4.9 kcal/Mol. Aus den Gleichungen (16) und (19) ergibt sich bereits bei 23°C für $k_c/k_{-c} \geq 52$. Bei -10° spielt die Rückreaktion praktisch keine rolle mehr. Die Zunahme von I mit abnehmender Temperatur ist also in erster Linie eine Folge der abnehmenden Löschung (k_c wird kleiner). Dazu kommt die Temperaturabhängigkeit der Triplettausbeute, die im lokal angeregten $\overset{*}{A}$——D vermutlich noch stärker ist als im PPA und ebenfalls zu einer Erhöhung von I führt. Bezieht man die I-Werte wieder auf PPA($=I_o$) so erhält man als Kurve "Δ" in Abb.11 den Grad

der Löschung als Funktion der Temperatur. Wenn die Annahme richtig ist, daß der A——D-Triplettzustand nur von $\overset{*}{A}$——D bevölkert wird, muß die Triplettausbeute die gleiche Temperaturabhängigkeit zeigen wie in Abb. 11. In Abb. 35 sind die gemessenen Triplettausbeuten E_T^{A-D} und die Funktion $E_T^{PPA} \cdot \phi_f/\phi_f^o$ aufgetragen. Aus dieser Auftragung ist ersichtlich, daß nicht nur bei Zimmertemperatur, sondern bis -60°C die berechneten Werte um den Faktor 2.5 zu hoch liegen. Ab -60°C sinkt der berechnete Wert rasch ab und bei -90°C und -100°C stimmen berechnete und gemessene Werte gut überein. Dies ist möglicherweise durch die relativen Lagen von S_1 und T_2 in PPA und

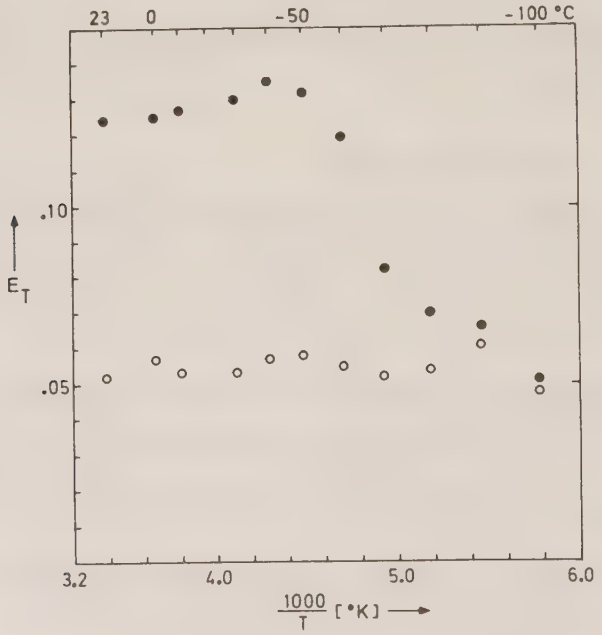


Abb. 35 Triplettausbeuten von A——D in MCH (o gemessen und • berechnet) in Abhängigkeit von der Temperatur.

und A——D zu erklären. Wenn man annimmt, daß im PPA ϕ_t^o deshalb größer ist als bei $\overset{*}{A}$——D, weil bei Zimmertemperatur der Übergang zu einem höheren Triplettzustand (T_2 oder T_3) möglich ist, bei A——D dagegen wegen der größeren Energiedifferenz zwischen S_1 und T_2 nicht, dann wäre es denkbar, daß bei tiefen Temperaturen die Aktivierungsenergie für die Besetzung des höheren Triplettzustandes in PPA nicht mehr aufgebracht wird und die Triplettausbeute auf einen mit ϕ_t^{A-D} vergleichbaren Wert absinkt. Da die berechneten Werte voraussetzen, daß sich $\overset{*}{A}$——D wie $\overset{*}{PPA}$ verhält, und dies bezüglich der Triplettquantenausbeuten nach dieser Vorstellung nur bei tiefer Temperatur zutrifft, können die berechneten und gemessenen Werte von E_T^{A-D} nur im Tieftemperaturbereich übereinstimmen.
Ob diese Vorstellungen richtig sind, könnte durch Messung der Triplett-Bildungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur geklärt werden. Das wichtigste Ergebnis der vorliegenden Messungen ist jedoch, daß auch unterhalb der Zimmertemperatur die Bildung von $^3\overset{*}{A}$——D aus dem Hetero-Excimeren mit großer Wahrscheinlichkeit nicht stattfindet.

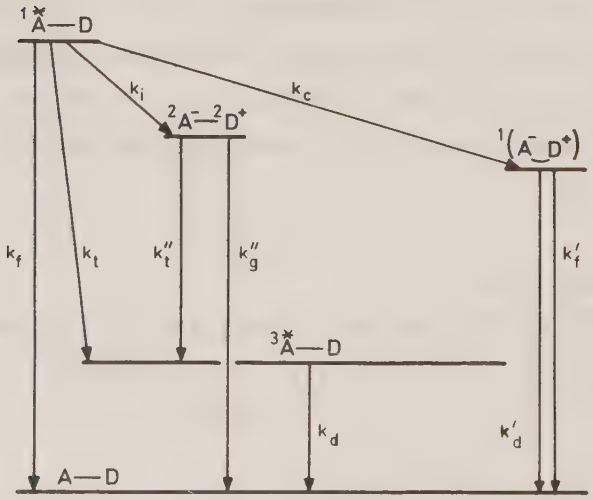
3.1.3 DEE als Lösungsmittel

Beim Übergang von MCH zu DEE nimmt die DK des Lösungsmittels von 2.07 auf 4.3 zu, während die Viskosität fast um den Faktor 3 von 0.68 auf 0.24 cP (s. Abb. 45 u. 46, S.119) abnimmt.

3.1.3.1 Ergebnisse bei Zimmertemperatur

Die Fluoreszenzintensität I der Akzeptor-Fluoreszenz ist verglichen mit MCH 3.3mal kleiner (Tab. 8). Die Löschung ist, mit PPA als Vergleichssubstanz, von 78 % auf 91 % angestiegen. Die Intensität der Hetero-Excimeren-Emission (I') steigt jedoch nicht entsprechend dieser Zunahme, sondern nur um den Faktor 1.1. ϕ_f^1 ist also(s.Tab.9) = 0.5 x 1.1 = 0.55.

Die Lebensdauer des Hetero-Excimeren ist in DEE mit 98 ns 1.25mal länger (Tab. 8) als in MCH. Man muß deshalb annehmen, daß die starke Zunahme der Löschung auf einen Prozeß zurückzuführen ist, der mit der Bildung des Hetero-Excimeren konkurriert.
Im Energieschema (Abb. 1, S.7) ist die Lage des Ionenpaares und des Hetero-Excimeren in Abhängigkeit von der DK des Lösungsmittels abgeschätzt. Die absoluten Werte sind sehr unsicher, weil die Daten für ein getrenntes System MA + DMA zugrunde gelegt wurden. Trotzdem erscheint es nicht unwahrscheinlich, daß bereits in DEE das Ionenpaar $^2A^- \!\!-\!\!- \; ^2D^+$ unter dem Zustand $^1\overset{*}{A}\!\!-\!\!-D$ liegt. Nimmt man ferner an, daß, wie in MCH vom Hetero-Excimeren, der Triplettzustand nicht bevölkert wird, dann ergibt sich das Reaktionsschema 4



Schema 4:
Reaktionsablauf in DEE

Die Besetzung des Triplettzustandes kann hier also von 2 Zuständen aus mit den Geschwindigkeitskonstanten k_t und k_t'' erfolgen.
Das Hetero-Excimere ist im Energieschema (Abb. 1, S.7) in DEE gegenüber MCH geringfügig stabilisiert. Im Einklang damit steht

die Zunahme der Lebensdauer τ' von 78 auf 98 ns und die Rotverschiebung von ν_{max} von 21.28 auf 20.12 kK (Tab. 8 und Abb. 6, S.20). Die Triplettausbeute ist bei Zimmertemperatur in DEE etwas höher als in MCH (E_T = 0.068 bzw. 0.052) (s.Tab. 11). Aus dem $^1\overset{*}{A}$——D Zustand wäre aufgrund der Werte in MCH und unter Berücksichtigung der Löschung ein Beitrag von 0.052 x 0.3 = 0.015 zu erwarten, der Rest wird mit k_t'' aus dem Ionenpaar gebildet. Die Annahme, daß auch in DEE das Hetero-Excimere nicht zur Triplettbildung beiträgt und daß in DEE die Bildung des Ionenpaars eine dramatische Änderung des Reaktionsablaufes bewirkt, wird stark gestützt durch Messungen bei tieferen Temperaturen.

3.1.3.2 Temperatureinflüsse

Im Gegensatz zu MCH nimmt I bis -10°C geringfügig zu und sinkt dann auf etwa die Hälfte des Wertes bei Zimmertemperatur ab (Abb. 8). Das Verhältnis $\frac{I'}{I}$ bleibt bis -80°C fast konstant. I' selbst sinkt, ähnlich wie in MCH, bei -100°C auf 30 % des Wertes bei Zimmertemperatur (Abb. 9 u. Tab.14). Im selben Temperaturbereich steigt die gemessene Triplett-Triplett-Absorption, ganz im Gegensatz zu MCH, um den Faktor 9 an (Abb. 17, S.37). Ganz offensichtlich ist der Rückgang von I' nicht auf eine Abnahme der Löschung zurückzuführen, denn die Akzeptor-Fluoreszenz nimmt sogar mit abnehmender Temperatur ab. Da die Triplettausbeute gleichzeitig drastisch zunimmt, muß neben k_c ein Konkurrenzprozeß stattfinden, der I' erniedrigt und die Triplettausbeute erhöht.

Mit sinkender Temperatur erhöht sich die DK von DEE von 4,3 bei Zimmertemperatur auf 9 bei -108°C (Abb. 45). Diese DK Änderung von 4,3 auf 9 führt zu einer Erhöhung der freien Enthalpie (ΔG_i) des Ionenpaares um etwa 0,2 eV (Abb. 1).

Auf Grund dieser Überlegung ist es sinnvoll, die Tieftemperatur-Werte in DEE mit den Ergebnissen in THF bei Zimmertemperatur zu vergleichen. Die Fluoreszenzquantenausbeute des Hetero-Excimeren ist bei $+20^{o}C$ $(\phi_f')^{DEE}_{+20^{o}} \approx 0.55$ (s.S. 79). Sie nimmt bei $-100^{o}C$ um den Faktor 0.3 auf $(\phi_f')^{DEE}_{-100^{o}} \approx 0.17$ ab (Tab. 14, S. 39). In THF beträgt $(\phi_f')^{THF}_{+20} \approx 0.3 \times 0.5 \approx 0.15$ (Tab. 8) und hat damit etwa den gleichen Wert wie in DEE bei $-100^{o}C$.

Noch besser ist die Übereinstimmung bei den Triplettausbeuten. Bei $-85^{o}C$ erreicht die Extinktion E_T in DEE den gleichen Wert, der in THF bei Zimmertemperatur gemessen wurde (Abb. 17, S. 37). Es wird deshalb angenommen, daß die Konkurrenzreaktion zu k_c in der direkten Bildung des Ionenpaares $^{2}A^{-}\!\!-\!\!-\!\!-{}^{2}D^{+}$ besteht (k_i in Schema 5), von dem aus der Triplettzustand $^{3}\overset{*}{A}\!\!-\!\!-D$ besetzt wird. Diese Deutung der überraschend großen Zunahme der Triplettausbeute setzt allerdings voraus, daß die Entfernung der Ladungszentren im Ionenpaar so groß ist, daß die Elektronen praktisch vollständig entkoppelt sind, so daß bei Ladungsübergang zurück zum neutralen Molekül A——D keine Spinumkehr notwendig ist, sondern daß Triplett- und Singlettzustand statistisch im Verhältnis 3:1 besetzt werden.

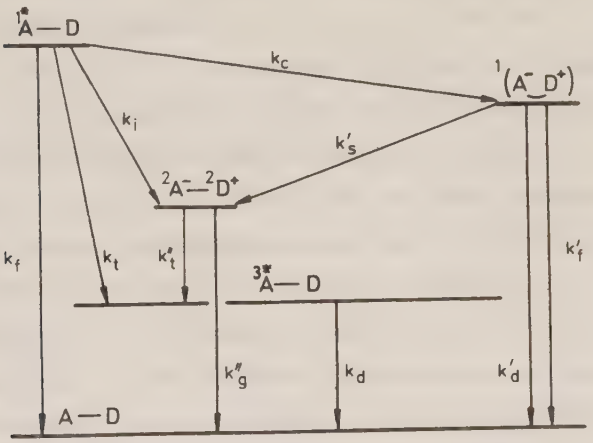
Es ist, im Gegensatz zu P——D (S. 92), nicht ausgeschlossen, daß der Triplettzustand auch vom Hetero-Excimeren indirekt über den Reaktionsschritt k_s' (s. Schema 5) besetzt wird, wenn bei tiefer Temperatur $^{2}A^{-}\!\!-\!\!-\!\!-{}^{2}D^{+}$ energetisch unter dem Hetero-Excimeren liegt. Um diese Frage zu klären, müßte die Lebensdauer des Hetero-Excimeren in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt werden. Ein Hinweis darauf, daß diese Reaktion abläuft, ist die Lebensdauer des Hetero-Excimeren, die in DEE 98 ns, in THF jedoch nur 41 ns beträgt (Tab. 8, S. 21).

3.1.4 THF als Lösungsmittel

Bei der Diskussion der Ergebnisse in DEE wurde bereits darauf hingewiesen, daß die Meßergebnisse in THF bei Zimmertemperatur mit denen in DEE bei Temperaturen unterhalb -80°C vergleichbar sind. Die Löschung des $^1\overset{*}{A}$——D Zustands ist auf etwa 99 % angestiegen, die Quantenausbeute der Hetero-Excimeren-Emission ϕ_f' im Vergleich zu MCH um den Faktor 0,3 auf 0,5 x 0,3 = 0,15 abgesunken (Tab. 8), die Triplettausbeute ist gleich hoch wie in DEE bei -85°C und hat nahezu den gleichen Wert wie bei der Vergleichssubstanz PPA in MCH (Abb. 17). Der Vergleich mit PPA zeigt, daß die Unterschiede in den Triplettausbeuten nicht nur relativ groß sind, sondern eine ausschlaggebende Rolle beim Ablauf der Löschreaktion spielen müssen. Die Einführung von k_i in Schema 5 als zusätzlichen Löschprozeß trägt dieser Tatsache Rechnung. Mit sinkender Temperatur wird k_c kleiner, I' nimmt entsprechend ab (Abb. 9), gleichzeitig steigt die DK des Lösungsmittels und dadurch die freie Enthalpie der Ionenpaarbildung (Abb. 1). Deshalb verschiebt sich die Reaktion weiter zugunsten des Ionenpaares, die Triplettausbeute steigt weiter an, und I' wird noch zusätzlich vermindert. Der Beitrag von k_t zur Triplettausbeute aus dem $^1\overset{*}{A}$——D Zustand kann über den gesamten Temperaturbereich vernachlässigt werden.

I nimmt zwar um den Faktor 1.7 bei -55°C zu (Abb. 8), die Löschung ist aber trotzdem noch mindestens 98 %. Möglicherweise ist die gesamte Zunahme von I auf die Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute wie in der Modellsubstanz ϕ_f^{PPA} von PPA zurückzuführen (Abb. 11). In MCH nimmt ϕ_f^{PPA} bei -55°C um den Faktor 1.8 zu, in THF wurde dieses Verhalten nicht untersucht. Die Desaktivierung des Hetero-Excimeren wurde nicht näher untersucht. Auf Grund der Ergebnisse in MCH ist anzunehmen, daß auch in THF der Triplettzustand $^3\overset{*}{A}$——D nicht direkt vom Hetero-Excimeren bevölkert wird.

Die kürzere Lebensdauer τ' (Tab. 8) könnte auf den Prozeß k'_s zurückzuführen sein. Es wäre interessant, τ' in DEE als Funktion der Temperatur zu bestimmen. Man würde erwarten, daß in diesem Lösungsmittel τ' bei -80°C denselben Wert hat wie in THF bei Zimmertemperatur.



Schema 5: Reaktionsablauf in THF

3.1.5 Acetonitril als Lösungsmittel

In Acetonitril ist die Fluoreszenz des ^{1}A*——D Zustandes praktisch vollständig (> 99 %) gelöscht. Die Fluoreszenz-Intensität des Hetero-Excimeren ist um den Faktor 30 kleiner verglichen mit THF und um den Faktor 100 verglichen mit MCH. Die Lebensdauer τ' nimmt dagegen nur um den Faktor 10 (von 78 ns in MCH auf 8 ns in ACN) ab (Tab. 8, S. 21).

Auch in THF hat das Verhältnis $I'_{MCH}/I'_{THF} = 3.3$ einen höheren Wert als $\tau'_{MCH}/\tau'_{THF} = 1.9$, obwohl der Unterschied hier wesentlich geringer ist. Sowohl in THF als auch in ACN ist dieser Unterschied auf die direkte Bildung des Ionenpaares (k_i) zurückzuführen[7]. Es ist dabei nicht überraschend, daß k_i in ACN wesentlich größer ist

als im weniger polaren THF. Qualitativ ist der Reaktionsablauf in ACN mit dem in THF vergleichbar (Schema 5).

3.2 Vergleichende Betrachtung des intermolekularen Systems A + D

Die Fluoreszenzspektren der beiden Systeme unterscheiden sich bezüglich der spektralen Verteilung nur geringfügig voneinander, während die Quantenausbeuten der Hetero-Excimeren-Fluoreszenz recht unterschiedlich sind.

Eine Lösung von MA in MCH, die 0.22 M DMA enthält, wird etwa gleich stark gelöscht wie A——D (s. Tab. 16), die Quantenausbeute der Hetero-Excimeren-Fluoreszenz ist im getrennten System jedoch wesentlich kleiner (Abb. 20a, Tab. 16). Die Triplettausbeute E_T^{A+D} = 0.248 ist nur wenig größer als der zu erwartende Wert $E_T^{MA} \cdot \frac{I}{I_o}$ = .75 x 0.295 = 0.22 (s. Tab. 11 und Tab. 16), wenn man annimmt, daß nur $^1\overset{*}{A}$ zur Besetzung des Triplettzustandes führt. Bei Erniedrigung der Temperatur bleibt, ähnlich wie bei der geketteten Verbindung, die Triplettausbeute nahezu konstant, weil die beim ungelöschten MA beobachtete Temperaturabhängigkeit (s.Tab.10, S.28) durch die Abnahme der Löschung kompensiert wird. Es ist deshalb anzunehmen, daß im getrennten System der Triplettzustand nicht nur bei 23°C, sondern auch bei tieferen Temperaturen vom Hetero-Excimeren nur mit einer kleinen Quantenausbeute besetzt wird.

Auf Grund der Löschung wäre in DEE eine Extinktion des Tripletts von $E_T^{A+D} \approx$ 0.08 zu erwarten, wenn das Hetero-Excimere keinen Beitrag liefert. Der gemessene Wert E_T^{A+D} = 0.208 ist wesentlich höher, nimmt jedoch mit fallender Temperatur nur wenig zu. In DEE tritt also ein deutlicher Unterschied zwischen den Systemen A+D und A——D zu Tage. Während sich im A+D-System die Triplettausbeuten in allen 4 Lösungsmitteln nicht wesentlich unterscheiden, sind bei der A——D-Verbindung in DEE bei tiefen Temperaturen und in THF bereits bei Zimmertemperatur

die Ausbeuten drastisch höher und stellen bei der Betrachtung beider Systeme zusammen eine Ausnahme dar. Es wäre interessant zu untersuchen, ob im A+D-System bei Temperaturerniedrigung die Lebensdauer des Hetero-Excimeren weniger stark abnimmt als dessen Intensität. Nach den bisher vorliegenden Messungen scheinen nur in der A———D-Verbindung Konfigurationen möglich zu sein, bei denen der Übergang in den Triplettzustand besonders begünstigt ist. Auffallend in THF ist, daß die Quantenausbeute und die Lebensdauer der Hetero-Excimeren-Fluoreszenz im getrennten System höher ist als im verketteten (Abb.20 und Tab.16). Im Einklang damit ist die wesentlich niedrigere Triplettausbeute. Offenbar liegen auch in THF unterschiedliche Konfigurationen vor, von denen aus der Triplettzustand mit verschieden großer Ausbeute besetzt werden kann. Wenn diese Vorstellung richtig ist, wäre zu erwarten, daß die Lebensdauer des Hetero-Excimeren von A———D bei Temperaturerniedrigung rascher absinkt als im A+D-System.

Während bei der A———D-Verbindung in ACN eine meßbare Fluoreszenz des Hetero-Excimeren zu sehen ist, ist im A+D-System diese Fluoreszenz vollständig gelöscht.

Auch die Akzeptor-Fluoreszenz ist fast vollständig gelöscht. Deshalb muß die Bildung des Triplettzustandes ausschließlich aus dem Ionenpaar erfolgen. Die Extinktion ist $E_T^{A+D} = 0.102$ und in beiden Systemen gleich, obwohl die Lebensdauer der Radikalionen im A+D-System um mindestens 4 Größenordnungen länger ist als bei der geketteten Verbindung.

3.3 Das intramolekulare System P——D

3.3.1 Einleitung

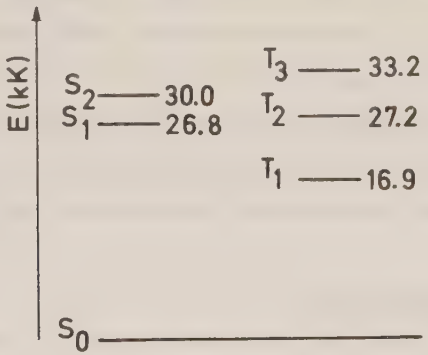
Das Absorptionsspektrum der Verbindung P——D setzt sich zusammen aus der Absorption von MP und DMPT, wobei der Beitrag von DMPT wegen der kleinen Extinktionskoeffizienten des Donors gering ist (Abb. 21, Tab. 18, S.46). Auch im Fluoreszenzspektrum ist die Lage der Akzeptor-Fluoreszenzmaxima identisch mit denen von MP (Abb. 22, S.51). Die intramolekulare Löschung der Akzeptor-Fluoreszenz und die daraus resultierende Hetero-Excimeren-Bildung zeigt die prinzipielle Ähnlichkeit zur intermolekularen Löschung.
Das hohe Reduktionspotential des MP (-2.1 eV) und das niedrige Oxidationspotential des DMPT (0.65 eV) begünstigen den Elektronübergang und führen zu einer effektiveren Löschung als bei der Verbindung A——D.

3.3.1.1 MP als Vergleichssubstanz

Für die Wahl einer Vergleichssubstanz zur Berechnung des Löschgrades gelten beim Pyrenderivat P——D die gleichen Überlegungen und Einschränkungen wie bei der Anthracen-Verbindung A——D (s. S.74).
Auch bei Pyren (P) und Methylpyren (MP) ist die Triplettausbeute temperaturabhängig. (1-Propylphenylpyren, das Analogon zu PPA, stand wegen der aufwendigen Synthese nicht zur Verfügung).
Die Triplettbildung wurde am Pyren von verschiedenen Autoren näher untersucht. Wichtig für die Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenz- und Triplettquantenausbeute ist die energetische Lage der Singlett- und Triplettzustände. Während die Lage von S_1 in Pyren und MP gleich ist (26.8 kK), liegt der S_2-Zustand von MP bei 29.2 kK, der von P bei 30 kK. Der niedrigste Triplettzustand von Pyren liegt nach Messungen von D.S. McClure[34] und von J. Langelaar et al. bei 16.9 kK[37]. Nach Berechnungen von M.K. Orloff[38] liegt der T_2-Zustand 9.7 kK über dem T_1-Zustand.

Experimentell wurde der $T_1 \rightarrow T_2$ Übergang im nahen IR von J. Langelaar et al.[37] im Triplett-Triplett-Absorptionsspektrum des Pyrens bei 10.3 kK gefunden. Von Windsor und Novak[39] waren bereits Schwingungsübergänge dieses elektronisch angeregten Zustandes bei 11.9 kK und 12.8 kK beobachtet worden, die sie jedoch einem neuen elektronischen Zustand T_x zuordneten.

Aus diesen Ergebnissen resultiert folgendes Jablonski-Schema für Pyren:



Schema 6:
Jablonski-Schema für Pyren

Von B. Stevens et al.[40] und Birks und King[41] wurde festgestellt, daß die Triplettquantenausbeute ϕ_t mit fallender Temperatur abnimmt. Beide Autoren schlossen aus ihren experimentellen Ergebnissen, daß ϕ_t bei 77 K praktisch Null sein müßte. Es wurde daher postuliert, daß die indirekte Besetzung des T_1-Niveaus über $S_1 \rightarrow T_2$ mit einer Aktivierungsenergie verläuft, dagegen der direkte Übergang $S_1 \rightarrow T_1$ wegen eines zu großen Frank-Condon-Faktors nicht möglich ist. P.F. Jones und S. Siegel[42] konnten jedoch zeigen, daß beide Übergänge $S_1 \rightarrow T_2$ und $S_1 \rightarrow T_1$ stattfinden. Für die Temperaturabhängigkeit der Triplettquantenausbeuten bei Zimmertemperatur und 77 K fanden sie ein Verhältnis

$$\frac{\phi_t^{300\ K}}{\phi_t^{80K}} = 2.8 \pm 0.2$$

für Pyren in Polymethylmethacrylat (PMM). Die Autoren nehmen an, daß der direkte Übergang $S_1 \rightarrow T_1$ temperaturunabhängig ist. Die Geschwindigkeitskonstanten der beiden Übergänge sind nach diesen Messungen bei 170 K etwa gleich groß. Hiermit übereinstimmend fanden J. Langelaar et al.[37] für Pyren in PMM einen Wert von

$$\frac{\phi_t^{293\ K}}{\phi_t^{77K}} = 2.6$$

Die in dieser Arbeit zwischen 296 K und 173 K bestimmten relativen Triplett- und Fluoreszenzquantenausbeuten von MP in MCH-Lösung zeigen einen ganz ähnlichen Verlauf:

$$\frac{E_T^{296\ K}}{E_T^{173\ K}} = 2.0 \ ; \quad \frac{(I_o^{MP})^{173\ K}}{(I_o^{MP})^{296\ K}} = 2.08$$ (Tab. 22, Spalte 2 und Tab. 24, Spalte 7)

Die relative Lage der Singlett- und Triplettniveaus ist deshalb in Pyren und MP wahrscheinlich sehr ähnlich. Ein Vergleich der Absorptions- und Fluoreszenzbanden von P, MP und P——D (S. 45) zeigt, daß MP als Modellsubstanz besser geeignet ist als P.

3.3.1.2 Interpretation der Blitzlichtmeßergebnisse

Die Interpretation der Blitzlichtergebnisse, die mit P——D-Lösungen gewonnen wurden (Abb. 34, S.69), ist unsicher. Wie auf S. 52 ausgeführt wurde, ist die beobachtete Absorptionsänderung (λ_{max} = 23.2 kK) (s. Abb. 30) mit großer Wahrscheinlichkeit nicht nur auf die Triplett-Triplett-Absorption von P——D zurückzuführen, sondern auch auf eine Verunreinigung M. Da die Absorptionsspektren der untersuchten Lösungen in allen 4 Lösungsmitteln gleich sind, während die Extinktionsänderungen (E_T) z. B. in MCH sehr viel größer sind als in ACN (s. Abb. 34), kann man mit großer Wahrscheinlichkeit

ausschließen, daß ein wesentlicher Teil der Verunreinigung M durch den Photolyseblitz direkt angeregt wird. Auch die Lebensdauern des Zwischenzustandes unterscheiden sich nicht wesentlich in den 4 verwendeten Lösungsmitteln. Man kann deshalb annehmen, daß der beobachtete Zwischenzustand durch Energieübertragung vom Triplettzustand $^3P^*$——D bevölkert wird und daß zumindest ein Vergleich der Triplettausbeuten in den verschiedenen Lösungsmitteln sinnvoll ist. Da die Energieübertragung

$$^3P^*\text{——D} + M \longrightarrow {}^1P\text{——D} + {}^3M^*$$

mit zunehmender Viskosität des Lösungsmittels offensichtlich langsamer wird und dadurch der Anteil des direkt beobachteten $^3P^*$——D-Zustandes zunimmt (steiler Anstieg der Absorption in Abb. 32b) sind die Messungen der Triplettausbeute in Abhängigkeit von der Temperatur sehr ungenau. Ein Vergleich der Temperaturabhängigkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln ist jedoch trotz dieser Komplikationen möglich, weil der im Blitzexperiment beobachtete Aufbau und Zerfall des Zwischenzustandes in den einzelnen Lösungsmitteln sehr ähnlich verläuft. Im Folgenden sollen wie bei der A——D Verbindung die Ergebnisse in den verschiedenen Lösungsmitteln getrennt diskutiert werden.

3.3.2 MCH als Lösungsmittel

3.3.2.1 Ergebnisse bei Zimmertemperatur

Die Fluoreszenzquantenausbeute von Methylpyren ϕ_f^{MP} wurde nicht direkt bestimmt. Sie kann mit Hilfe der in MCH gemessenen Fluoreszenzlebensdauer τ^{MP} = 250 ns (Tab. 20, S.49) und den Literaturwerten der Quantenausbeute von Pyren (ϕ_f^P = 0.65 in Cyclohexan[43] und auch in Äthanol[44]) und dessen Lebensdauer (τ^P = 450 ns in Cyclohexan[43]) abgeschätzt werden:

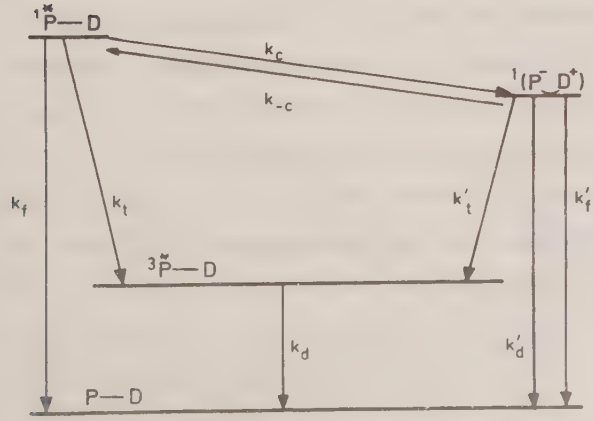
$$\phi_f^{MP} \approx \frac{\tau^{MP}}{\tau^{P}} \cdot \phi_f^{P} = 0.35$$

Die Triplettquantenausbeute ist also $\phi_t^{MP} \leq 0.65$.

Verglichen mit der Fluoreszenz von (I_o) ist die Akzeptor-Fluoreszenz (I) von ($^1\overset{*}{P}$——D) effektiv gelöscht: $\frac{I}{I_o} = 0.068$ (Tab. 21, S.50). Aus den gemessenen Lebensdauern τ^{P-D} und τ_o^{MP} (Tab. 20 und 22) ergibt sich eine Löschung von $\frac{\tau}{\tau_o} = \frac{12 \pm 3}{250} = 0.05$. In Anbetracht der Ungenauigkeit von $\pm$ 3 ns in der Bestimmung der kurzen Lebensdauer mit dem Stickstofflaser stellt dieser Wert eine gute Übereinstimmung mit dem $\frac{I}{I_o}$-Wert dar.

Unter vergleichbaren Anregungsbedingungen gemessen ist $E_T^{P-D} = 0.046$, dagegen $E_T^{MP} = 0.0118$ (Tab. 24, S.70), d. h. die Triplettausbeute von P——D ist 4mal größer als die von MP, wenn man annimmt, daß die Extinktionskoeffizienten der Triplett-Triplett Absorption in beiden Verbindungen gleich sind. Auf jeden Fall ist aber der Anteil der Triplettausbeute $E_T^{^1\overset{*}{P}-D}$, der aus dem ungelöschten Teil (über k_t) von $^1\overset{*}{P}$——D gebildet wird, zu vernachlässigen, denn dieser Beitrag zur gemessenen Extinktion beträgt nur

$$E_T^{^1\overset{*}{P}——D} = \frac{I}{I_o} \cdot E_T^{MP} = 0.0008$$



Schema 7:

Reaktionsablauf in MCH

Daraus ergibt sich die wichtige Schlußfolgerung, daß der Triplettzustand im P——D praktisch vollständig aus dem Hetero-Excimeren bevölkert wird. (Das Ionenpaar wird im unpolaren MCH nicht gebildet.)

3.3.2.2 Temperatureinflüsse

Die Löschung der Akzeptor-Fluoreszenz I nimmt von 93 % bei 23°C stetig auf 32 % bei -100°C ab, die Lebensdauer τ nimmt entsprechend zu (Tab. 22, S. 59). Aus der Temperaturabhängigkeit der $\frac{I'}{I}$-Werte (Abb. 24, S. 54) ergibt sich für die Löschreaktion k_c eine Aktivierungsenergie von 4.1 kcal/Mol.

Die Lebensdauer der Hetero-Excimeren Fluoreszenz τ' hängt mit abnehmender Temperatur immer stärker von k_c ab. Die Zunahme von τ' und die Abnahme von I' unterhalb -60°C (Tab. 22) ist überwiegend auf die langsamer werdende Bildungsgeschwindigkeit des Hetero-Excimeren zurückzuführen. Wegen der geringen Triplettausbeute der Bezugssubstanz MP ist der Beitrag des angeregten Akzeptors $^1\overset{*}{P}$——D zur beobachteten Triplettbildung (E_T^{P-D}) auch bei tiefen Temperaturen, d.h. bei abnehmender Löschung, gering und beträgt z. B. bei -100°C (Tab. 22 u. 24)

$$E_T^{\overset{*}{P}-D} = \frac{I}{I_o} E_T^{MP} = 0.68 \times 0.0059 = 0.004$$

während sich die gesamte "Ausbeute" bei dieser Temperatur auf $E_T^{P-D} = 0.30$ beläuft. Innerhalb der Fehlergrenze, die bei der Bestimmung von E_T^{P-D} hoch ist (s. S. 90), verläuft die Abnahme von I' und E_T^{P-D} mit sinkender Temperatur parallel (Tab. 24, S.70, Spalte 3 und 5). Daraus kann man schließen, daß auch bei tiefen Temperaturen die Bevölkerung des Triplettzustandes aus dem Hetero-Excimeren verläuft.

3.3.3 DEE als Lösungsmittel

3.3.3.1 Ergebnisse bei Zimmertemperatur

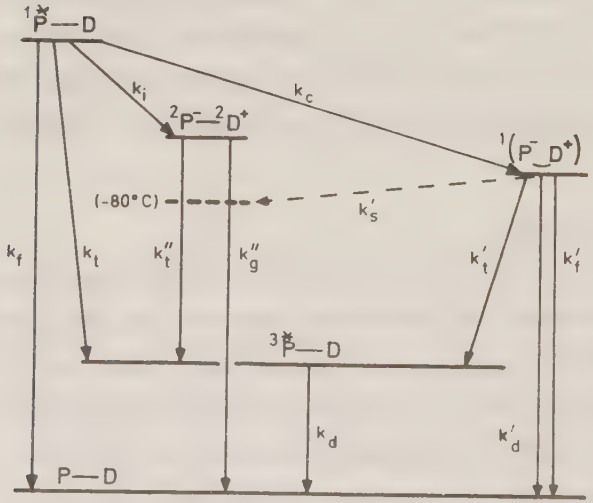
Ähnlich wie bei der Anthracen-Verbindung A——D nimmt der Diäthyläther (ε = 4.3) als Lösungsmittel eine interessante Zwischenstellung zwischen MCH (ε = 2.08) und THF (ε = 7.4) ein. Auch bei der P——D Verbindung steigt die Lebensdauer des Hetero-Excimeren von τ = 106 ns in MCH auf τ' = 143 ns in DEE, obwohl die Fluoreszenzquantenausbeute bezogen auf MCH um den Faktor 0.76 zurückgeht (Tab. 21, S. 50), während die Löschung der Akzeptor-Fluoreszenz von 93 % in MCH (I/I_o = 0.068) auf 97 % in DEE (I/I_o = 0.034) ansteigt. Auch hier ist die naheliegende Erklärung der Schritt k_i, der mit k_c konkurriert. Während man beim Anthracenderivat annehmen konnte, daß die Triplettbildung aus dem Hetero-Excimeren zu vernachlässigen ist (s.S.79), ergibt sich nun bei der Pyrenverbindung die Frage, ob neben der Bevölkerung des Triplettzustandes aus dem Hetero-Excimeren (k_t'), wie sie in MCH eindeutig beobachtet wurde, ein weiterer Reaktionsweg k_t'' über das Ionenpaar hinzukommt. (Wegen der starken Löschung der Akzeptor-Fluoreszenz kann auch in DEE der direkte Weg (k_t) vernachlässigt werden.)

3.3.3.2 Temperatureinflüsse

Durch die Zunahme der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels mit abnehmender Temperatur ist zu erwarten, daß sich der Ablauf der Löschreaktion immer mehr zugunsten der Bildung des Ionenpaares verschiebt, wodurch Rückschlüsse auf den Mechanismus der Triplettbildung möglich werden. Die Akzeptor-Fluoreszenzintensität (I) nimmt mit abnehmender Temperatur nicht zu, wie dies in MCH der Fall war, sondern geht durch ein leichtes Minimum. Einen ähnlichen Verlauf zeigt auch MP in DEE (Abb. 26, S. 56). Hieraus ergibt sich ein nahezu konstanter Wert für $\frac{I}{I_o}$ zwischen +23° und -100°C; die Löschung geht also mit abnehmender Temperatur nicht zurück (s. Tab. 23, S. 60).

I'_{rel} nimmt dagegen von 1 bei Zimmertemperatur auf 0.54 bei -100°C ab, während die Lebensdauer des Hetero-Excimeren (τ') im selben Temperaturbereich konstant bleibt (Tab. 23). Ganz offensichtlich wird also mit abnehmender Temperatur die Löschung über k_i begünstigt, wobei die Abnahme von k_c - die nach den Messungen in MCH zu erwarten ist - durch die Zunahme von k_i zufällig in der Weise kompensiert wird, daß die $\frac{I}{I_o}$ -Werte konstant bleiben.

Die Triplettausbeute nimmt mit abnehmender Temperatur zu. Bei +23°C ist E_T^{P-D} = 0.052, bei -100°C = 0.073 (Tab. 24, S.70). Da andererseits die Hetero-Excimeren Emission abnimmt, muß man schließen, daß der Triplettzustand zum Teil aus dem Ionenpaar besetzt wird. Dabei kann der indirekte Weg über k'_s keine große Rolle spielen, weil sich sonst die Lebensdauer τ' verringern müßte.



Schema 8:

Reaktionsablauf in DEE

(--- Lage des Ionenpaares in DEE bei -80°C und in THF bei Zimmertemperatur

3.3.4 THF als Lösungsmittel

3.3.4.1 Ergebnisse bei Zimmertemperatur

In THF (ε = 7.4) liegt das Ionenpaar energetisch bereits bei Zimmertemperatur unterhalb des Hetero-Excimeren (s. Schema 8 und Abb. 2). Die Löschung der Akzeptor-Fluoreszenz beträgt fast 99 % ($\frac{I}{I_o}$ = 0.013) und I'_{rel} nimmt von 1 in MCH auf 0.19 ab, während die Lebensdauer τ' des Hetero-Excimeren (129 ns) etwas kleiner als in DEE (143 ns), aber größer als in MCH (106 ns) ist (s. Tab. 21, S.50). Da τ' auch in THF mit abnehmender Temperatur konstant bleibt (Tab. 25), kann k'_s vernachlässigt werden, denn es ist unwahrscheinlich, daß dieser Prozeß temperaturunabhängig ist. (Von Knibbe[19] wurde für den Übergang des Hetero-Excimeren in ein Ionenpaar im Falle von Anthracen in Diäthylanilin als Lösungsmittel (ε = 5.2) eine Aktivierungsenergie von 7 kcal/Mol abgeschätzt). Die im Vergleich zu DEE etwa 4mal geringere Quantenausbeute der Hetero-Excimeren-Fluoreszenz ist also auf k_i zurückzuführen.

Die Extinktion des Tripletts beträgt bei Zimmertemperatur $E_T^{P-D} \approx$ 0.05 (Abb.34). Zu erwarten wäre ein Wert, der der Extinktion in DEE bei -80°C ($\approx$ 0.07, entspricht, wenn nur die DK des Lösungsmittels eine entscheidende Rolle spielt. Der Vergleich von Triplettausbeuten bei zwei verschiedenen Temperaturen in verschiedenen Lösungsmitteln ist jedoch zu unsicher, um Schlußfolgerungen aus diesem Unterschied zu ziehen.

3.3.4.2 Temperatureinflüsse

Die Akzeptor-Fluoreszenzintensität (I_o) nimmt bei -55°C um den Faktor 1.2 zu, die relative Hetero-Excimeren-Fluoreszenzintensität I'_{rel} nimmt von 1 bei Zimmertemperatur auf 0.55 bei -55°C ab (Abb. 27 bis 28, S.47 und 48). Die Temperaturabhängigkeit der MB-Fluoreszenzintensität I_o wurde in THF nicht bestimmt, es ist aber anzunehmen, daß I_o mit abnehmender Temperatur zunimmt, so daß sich die Lösungen

$(1 - \frac{I}{I_o})$ in THF zwischen +23°C und -55°C wahrscheinlich ähnlich wie in DEE nicht stark ändert. Es ist also anzunehmen, daß die Abnahme von I' mit sinkender Temperatur - wobei τ' konstant bleibt (s. Tab. 25) - auf die verstärkte Bildung des Ionenpaares auf Grund der zunehmenden DK des Lösungsmittels (ε = 10.7 bei -55°C) zurückzuführen ist.

Daß die Triplettausbeute (über k_t'') nicht mit sinkender Temperatur steigt, wie dies in DEE der Fall ist, liegt wahrscheinlich daran, daß $^2P^- \cdots {}^2D^+$ näher am Grundzustand liegt, so daß die strahlungslose Desaktivierung (k_g'') bereits so rasch verläuft, daß k_g'' mit k_t'' vergleichbar wird.

3.3.5 Propionitril und Acetonitril als Lösungsmittel

3.3.5.1 Ergebnisse bei Zimmertemperatur

Die Löschung der Akzeptor-Fluoreszenz ist in PN > 99 % ($I/I_o \approx$ 0.004), die Intensität der Hetero-Excimeren Fluoreszenz I' dagegen nur um den Faktor 13 kleiner als in MCH, die Lebensdauer τ' nur um 2 (Tab. 21, S.50). Die im Vergleich zu THF noch geringere Intensität I' ist zum größten Teil auf die direkte Bildung des Ionenpaares (k_i) zurückzuführen. Die geringere Lebensdauer τ' deutet aber darauf hin, daß in PN auch der Schritt k_s' eine Rolle spielt. Die Triplettausbeute ist bedeutend niedriger als in den weniger polaren Lösungsmitteln (Abb. 34, S.69). Dieser Befund wird weiter unten (S.98) diskutiert.

3.3.5.2 Temperatureinflüsse

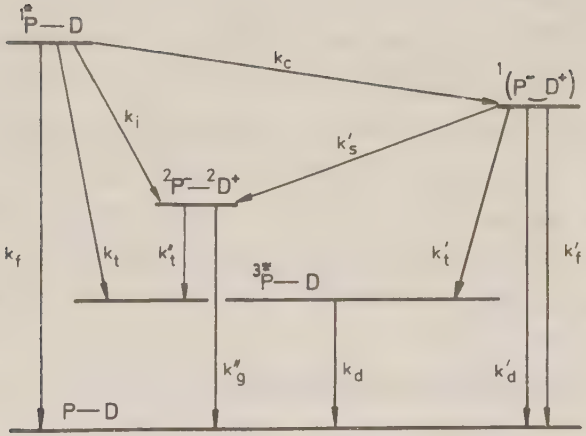
Bei tieferen Temperaturen nimmt die Löschung nur geringfügig ab, und I' ist bei -80°C etwa halb so groß wie bei Zimmertemperatur. Die Lebensdauern τ' wurden in PN nicht bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Es ist deshalb nicht bekannt, ob die Abnahme von I' mit sinkender Temperatur nur auf k_i oder auch auf k_s' zurückzuführen

ist. In Acetonitril ist die Löschung der Akzeptor-Fluoreszenz etwa gleich stark wie in PN, während man überhaupt keine Hetero-Excimeren-Fluoreszenz mehr findet.
Im Nanosekundenbereich beobachtet man bei der Anregung mit einem Laserblitz neben der langlebigen Triplett-Absorption eine zusätzliche Absorption mit einem Maximum bei ca. 500 nm, die noch innerhalb der Anregungsdauer (5ns) abklingt und vermutlich dem Akzeptorradikal-anion zugeordnet werden kann.

3.4 Vergleich mit dem intermolekularen System P+D

Im getrennten System 1-Methylpyren + Dimethylanilin (MP + DMA), das in ACN untersucht wurde (s. S.50 und 60), findet man bei nahezu vollständiger Löschung (I/I_o = 0.069) eine Triplettausbeute (E_T^{MP} = 0.013) die deutlich höher ist als beim ungelöschten MP (E_T^{MP} = 0.007) (Tab. 26, S.72). (Die Hetero-Excimeren Fluoreszenz-intensität ist unmeßbar klein).
Obwohl die Triplettextinktionswerte der geketteten Verbindung (E_T^{P-D} = 0.013 in ACN und = 0.009 in PN) (Tab. 26 u. 25, S.71) wegen der Verunreinigung (s.S.52) sehr unsicher sind, weisen die Messungen am getrennten System MP + DMA doch darauf hin, daß der Triplettzustand auch aus dem Ionenpaar besetzt werden kann. Die Ausbeute ist jedoch bedeutend niedriger als in den weniger polaren Lösungsmitteln.

Dieser deutliche Abfall in der Triplettausbeute beim Übergang von THF als Lösungsmittel zum ACN ist beiden Verbindungen P——D und A——D gemeinsam (s. Abb. 34 und 17). Es erscheint wenig wahrscheinlich, daß die Energiedifferenz der Ionenpaare von 0.26 eV in THF und ACN die alleinige Ursache für diesen krassen Unterschied ist.



Schema 9:
Reaktionsablauf in ACN

3.5 Vergleich zwischen A——D und P——D

Die Eigenschaften der beiden untersuchten Verbindungen A——D und P——D und ihrer Bezugssubstanzen ergänzen sich in gewisser Weise und ermöglichen einen aufschlußreichen Vergleich der vorliegenden Meßergebnisse.

1. Die Triplettausbeute der Bezugssubstanzen ist sehr unterschiedlich. Das Anthracenderivat PPA hat bei Zimmertemperatur in MCH eine relativ hohe Ausbeute (Abb. 17), das Pyrenderivat (MP) eine relativ niedrige (Abb. 34).

2. Genau umgekehrt liegen die Verhältnisse bei den geketteten Verbindungen. Die Triplettausbeute in MCH ist bei der Anthracenverbindung A——D sehr klein, bei der Pyrenverbindung P——D relativ groß. Aus diesen Unterschieden folgte schon der Schluß (S.79 und S.92), daß das Hetero-Excimer $^1(A^-_D^+)$ nicht in den Triplettzustand übergeht, sehr wohl aber das $^1(P^-_D^+)$. Den gleichen Unterschied beobachtet man in DEE bei Zimmertemperatur. Auch hier findet man eine kleine Triplettausbeute der Anthracenverbindung und eine wesentlich größere des Pyrenderivates. Interessant ist nun, daß sich beide Verbindungen ähnlich verhalten, wenn sie sich in einem Reaktions-

medium befinden, in dem sich Ionenpaar und Hetero-Excimere energetisch praktisch nicht unterscheiden (Abb. 1 u. 2; Schema 8). Das ist der Fall in THF bei Zimmertemperatur und in DEE bei -80°C (Abb. 17 und 34, S.37 und 69). Offenbar wird unter diesen Bedingungen eine Konfiguration stabil, die für den Übergang in den Triplettzustand besonders günstig ist. Da beim A——D - aus unbekannten Gründen - vom Hetero-Excimeren kein Triplettübergang erfolgt, wirkt sich hier die Änderung der DK des Diäthyläthers durch Temperaturerniedrigung besonders drastisch auf die Triplettausbeute aus (Abb. 17). Daß diese Interpretation allerdings nur eine grobe Arbeitshypothese darstellt, geht schon daraus hervor, daß das Ansteigen der Triplettausbeute in THF bei Temperaturerniedrigung im Falle von A——D und das Absinken im Falle von P——D damit nicht erklärt werden kann.

Die Tatsache, daß in zwei Molekülen, die sich hinsichtlich des Primärschrittes der Fluoreszenzlöschreaktion sehr ähnlich verhalten, bei der Desaktivierung des Hetero-Excimeren jedoch sehr unterschiedlich reagieren, zeigt, daß der gesamte Reaktionsablauf von Molekül zu Molekül sehr verschieden sein kann. Es wird interessant sein zu untersuchen, ob die Art der Donor-Akzeptor-Verknüpfung der wesentliche Grund für den Unterschied in den Triplettquantenausbeuten darstellt. Bis jetzt liegen nur drei Ergebnisse vor. Die Hetero-Excimeren von Pyren und Anthracen liefern hohe Quantenausbeuten, wenn das "N" kein Glied der verknüpfenden Kette ist: A - CH_2-CH_2-CH_2-C_6H_4- N $(CH_3)_2$. Die Ausbeute ist praktisch Null, wenn das "N" Teil der Kette ist: A-CH_2-CH_2-CH_2-N(CH_3)-C_6H_5. Der erste Fall wurde mit A = Pyren in dieser Arbeit, mit A = Anthracen von M. Schulz[45] untersucht. Beide Verbindungen zeigen ähnliches Verhalten hinsichtlich der Triplettbildung. Der zweite Fall wurde mit A = Anthracen ebenfalls in der vorliegenden Arbeit untersucht.

Es ist ganz offensichtlich, daß in weiteren Experimenten die analoge Verbindung mit A = Pyren zu untersuchen sein wird.

4. A L L G E M E I N E R E X P E R I M E N T E L L E R T E I L

4.1. Experimentelles

4.1.1 Reinigung der Lösungsmittel

4.1.1.1 Methylcyclohexan (Baker) wurde durch Chromatographie an einer Aluminiumoxid-Kieselgel-Säule (Al_2O_3 W200 basisch, Kieselgel Aktivitätsstufe I, Fa. Woelm, Eschwege) gereinigt. Fraktionen, die bis zur Wellenlänge 250 - 260 nm eine Durchlässigkeit von 100 % hatten, wurden vereinigt und über eine Füllkörpersäule (V4A-Wendeln; theoret. Bodenzahl n ≈ 50; Länge 1,3 m) bei einem Rücklaufverhältnis von 100:1 destilliert. Die niedrigsiedenden Komponenten wurden bei einer Kopftemperatur (Begrenzung) von 98°C abgetrennt. Es wurden Fraktionen benutzt, die eine Reinheit vom 99,98 % hatten (gaschromatographisch an einer 20 % Siliconöl DC 710 auf Kieselgur 0,2 - 0,3 mm-Säule bestimmt). Die Verunreinigung bestand zum größten Teil aus gesättigten Kohlenwasserstoffen.

4.1.1.2 Diäthyläther und Tetrahydrofuran

Das Lösungsmittel (Merck, Uvasol) wurde mit festem KOH versetzt, einige Tage stehengelassen, um Peroxide zu beseitigen, anschließend vom Bosensatz abdestilliert und sauberer Natriumdraht mehrmals eingepresst, bis der Draht blank blieb. Das so getrocknete Lösungsmittel wurde vom Na-Draht abdestilliert und sofort zur Verwendung gebracht.

4.1.1.3 Acetonitril (Merck, Uvasol) und Propionitril (Merck/Schuchardt) wurde von P_2O_5 abdestilliert und anschließend bei einem Rücklaufverhältnis von 100:1 an einer Füllkörpersäule (V4A-Wendeln, theoret. Bodenzahl n ≈ 50, Länge 1,3 m) rektifiziert. Die Reinheit betrug 99,99 % (gaschromatographisch an einer 20 %

Siliconöl DC710 auf Kieselgur 0,2 - 0,3 mm-Säule bestimmt. Die optische Durchlässigkeit betrag bis 220 nm 100 %.

4.1.2 Synthese und Reinigung der Substanzen

4.1.2.1 N,N-Dimethylanilin (Fluka puriss) wurde über eine Ringspaltsäule (HMS 500 theoretische Bodenzahl n ≈ 70, Fa. Fischer, Bonn) bei einem Druck von 3 Torr, Rücklaufverhältnis von 100:1 und einer Belastung von ca. 70 ml/Stde. rektifiziert. Die Reinheit, gaschromatographisch an einer Säule 5 % Silicongummi auf Celite 60-100 mesh bestimmt, betrug ≥ 99,99 %.

4.1.2.2 1-Methylpyren von K & K Laboratories (MP 68-70°C) wurde zonengereinigt.

4.1.2.3 9-Methylanthracen (Pure) von Koch-Light Laboratories Ltd. wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

4.1.2.4 1-[1-Pyren]-3-[4-N,N-dimethylaminophenyl]propan: (P——D)
1-Acetylpyren und 4-N,N-Dimethylaminophenylaldehyd wurden in Äthanol in Gegenwart von NaOH unter Einleitung von N_2 zu 1-[1-Pyren]-2-[4-N,N-dimethylaminophenyl]äthylen umgesetzt (F_p = 169 - 170°C aus Benzol). Das entstandene ungesättigte Keton wurde katalytisch (5 % Pd/Kohle) in Aceton hydriert, das Reaktionsprodukt aus Benzol umkristallisiert (F_p = 135-137°C) und anschließend durch eine Trocken-Säulenchromatographie (Al_2O_3TC; Laufmittel Cyclohexan/Essigester 7:3) gereinigt. Schmelzpunkt 130-131°C. Das so gewonnene 1-[1-Pyren]-2-[4-N,N-dimethylaminophenyl]äthan wurde mit $LiAlH_4/AlCl_3$ (1:1) reduziert und das Reaktionsprodukt durch Trockensäulenchromatographie (Al_2O_3TC; Laufmittel Cyclohexan/Essigester 7:3) abgetrennt. Das ölige 1-[1-Pyren]-3-[4-N,N-dimethylaminophenyl]propan wurde

beim Stehenlassen fest (F_p = 88°C aus Hexan). Alle Zwischenstufen und das Endprodukt wurden durch Aufnahme von IR- und Massenspektren überprüft. Die Elementaranalysenwerte lagen innerhalb der Fehlergrenzen.

4.1.2.5 N-[9-Anthryl-n-propyl]-N- methylanilin (A——D):
γ-[9-Anthryl]propanol[46] wurde mit Thionylchlorid in das entsprechende Chlorid umgewandelt (Reinigung: trockenchromatographisch; Laufmittel Benzol/Essigester 95:5; Al_2O_3TC). Das Chlorid ergab mit der 3-molaren Menge N-Methylanilin in N,N-Dimethylformamid unter Rückfluß gekocht N-[9-Anthryl-n-propyl]-N-methylanilin. Trocken-Säulenchromatographie des Reaktionsproduktes an Al_2O_3TC mit dem Laufmittel Benzol/Essigester 95:5 ergab ein reines Produkt (Elementaranalyse, IR-Spektrum).

4.1.2.6 1-[9- Anthryl]-3-[phenyl]propan (PPA)
Aus Benzaldehyd und 9-Acetylanthracen wurde das 1-[9-Anthracenoyl]-2-[phenyl]äthylen (Fp = 205-206°C aus Äthanol), wie unter (4.1.2.4) beschrieben, dargestellt. Das gesättigte Keton erhielt man ebenfalls unter den für die genannte Substanz beschriebenen Bedingungen. Das 1-[9-Anthracenoyl]-2-[phenyl]äthan (Öl) wurde trockenchromatographisch gereinigt (Al_2O_3TC; Laufmittel Cyclohexan/Äther 7:3). 1-[9-Anthryl]-3-[phenyl]propan wird nach Reduktion mit $LiAlH_4/AlCl_3$ (4:5) in Äther erhalten. Die Reinigung erfolgte durch Trocken-Säulenchromatographie (Al_2O_3TC; Laufmittel: Cyclohexan/CCl_4 1:1) und anschließendes Umkristallisieren (F_p = 80°C aus Petroleumbenzin 40-60°C). Die Zwischenstufen und das Endprodukt ergaben die zu erwartenden IR-Spektren, Massenspektren und Elementaranalysenwerte.

4.1.3 Herstellung der Lösungen

Für fluoreszenz- und blitzlichtspektroskopische Untersuchungen mußten die Lösungen sauerstofffrei sein. Es war daher notwendig, mit entgasten Lösungen zu arbeiten. Bei Tieftemperaturexperimenten kristallisierten beim Abkühlen Spuren von Wasser in den Lösungsmitteln aus. Bei der Reinigung der Lösungsmittel mußte deshalb auch auf die Beseitigung von Wasserspuren geachtet werden. Um die Aufnahme von Luftfeuchtigkeit bei der Herstellung der Lösungen und beim Füllen der Küvette zu vermeiden, wurden diese Arbeiten in einer gloved-box durchgeführt.

4.1.3.1 Entgasen der Lösungen

An einer Hochvakuum-Apparatur mit Quecksilberdiffusionspumpe (Leybold-Heraeus Typ Hg 45) wurden die Lösungen durch "Einfrier-Abpump-Auftau-Zyklen" solange entgast, bis "Klebevakuum" an einem McLeod-Manometer erreicht war. Dazu waren in der Regel 5 Zyklen notwendig. Nach dem Entgasen wurde die Küvette abgeschmolzen.

4.2 Apparatives

4.2.1 Die Blitzlichtapparatur[47)]

In Abb. 36 ist die Meßanordnung der Blitzlichtapparatur schematisch dargestellt. Eine zylindrische Küvette (Kü) befindet sich in einem Gehäuse zwischen zwei Blitzlampen. Durch zwei elliptische Reflektoren mit einem gemeinsamen Brennpunkt wird das Blitzlicht auf die Küvette fokussiert. Es besteht die Möglichkeit, zwischen den Blitzlampen und der Küvette Filter einzuschieben. Für Tieftemperaturmessungen befindet sich die Küvette in einem Quarzdewar.

In axialer Richtung durchstrahlt das parallele Lichtbündel einer 100 Watt Jod-Quarz-Lampe die Küvette. Mit einem mechanischen Verschluß kann der Strahlengang unterbrochen werden. Das die Küvette

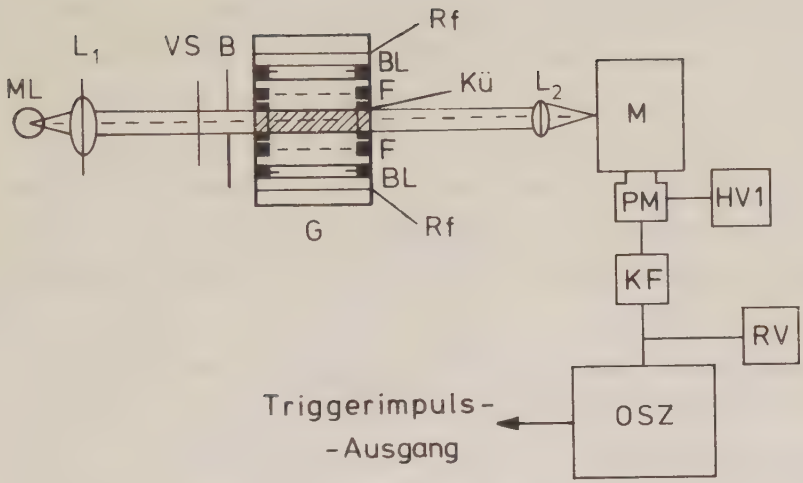


Abb. 36 Schematische Darstellung der Blitzlichtapparatur

ML	Meßlichtquelle	M	Monochromator
L_1&L_2	Quarzlinsen	PM	Photomultiplier
VS	Verschluß	HV1	Hochspannungsnetzgerät
B	Blende		2 kv 20 mA
G	Blitzlampen-	KF	Kathodenfolger
	und Küvettengehäuse	RV	Röhrenvoltmeter
Kü	Küvette	OSZ	Oszillograph
F	Filter		
BL	Blitzlampen		
Rf	Reflektoren		

verlassende Licht wird mit Hilfe einer Quarzlinse auf den Eingangsspalt eines 250 mm-Gittermonochromators (Bausch und Lomb, Auflösungsvermögen 6 nm/mm Spaltbreite) fokussiert. Am Austrittsspalt trifft das Licht auf einen Photomultiplier (RCA 1P 28, linearer Arbeitsbereich 600-1000 V, maximaler Photostrom 0.1 mA). Die erzeugte Photospannung wird über einen Kathodenfolger auf den Vertikalverstärker eines Speicheroszillographen (Tektronix 549) gegeben und kann zusätzlich auf einem Röhrenvoltmeter abgelesen werden.

Triggert man den Oszillographen, so wird nach einer vorgewählten Verzögerungszeit ein Triggerimpuls von 7 V abgegeben, der von einem Impulsverstärker (Abb. 37) auf 115 V verstärkt wird. Der verstärkte Impuls zündet ein Thyratron das den Entladestromkreis eines Kondensators C_3 über eine Bosch-Autozündspule kurzschließt, wodurch ein Hochspannungsimpuls erzeugt wird, der die Funkenstrecke über die Hilfselektrode leitend macht. Das Kurzschließen der Funkenstrecke bewirkt, daß die vom Hochspannungsnetzgerät (HV2) aufgeladenen Kondensatoren C_1 und C_2 über die Blitzlampen entladen werden. Die Blitzlampen sind mit Luft (15 Torr) gefüllt. Die Halbwertszeit der Entladung beträgt 5µsec.

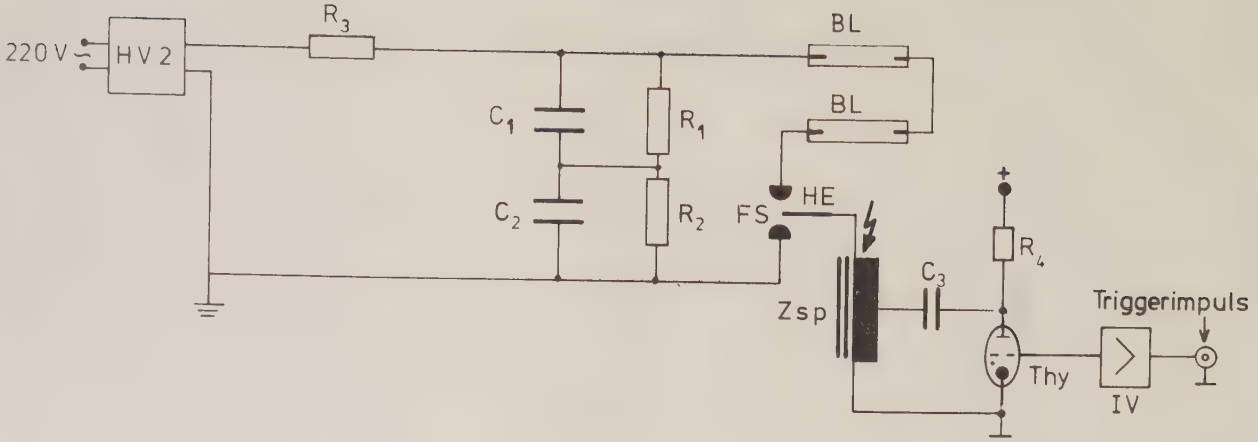


Abb. 37 Schaltbild der Blitzlichtapparatur

HV2	Hochspannungsnetzgerät (20 kV, 5 MA)
C_1,C_2	Kondensatoren (Bosch: 1.5µF; 9.5 kV)
R_1,R_2	Hochspannungswiderstände (1000 MΩ)
R_3	Ladewiderstand (6 MΩ; 10 Watt)
BL	Blitzlampen
FS	Funkenstrecke
HE	Hilfselektrode
IV	Impulsverstärker
Thy	Thyratron (PL 5684)
Zsp	Zündspule
C_3	Kondensator (1µF; 800 V)
R_4	Arbeitswiderstand (1MΩ)

4.2.1.1 Die Blitzküvette

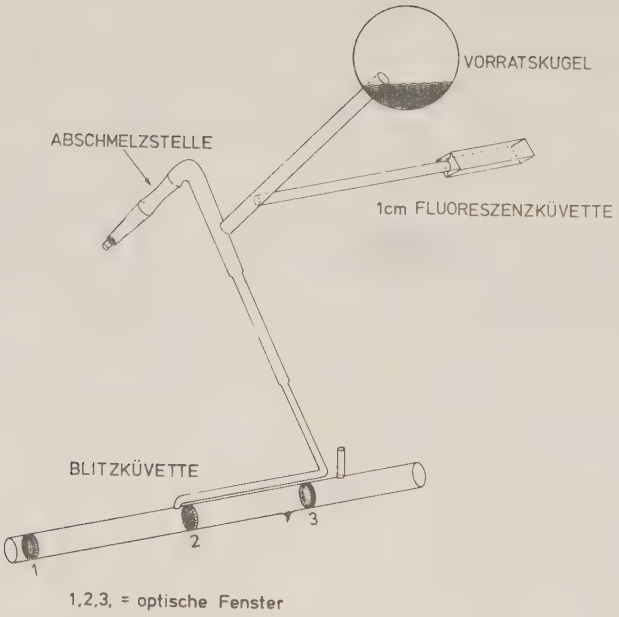


Abb. 38

Zum Entgasen (Abschnitt 4.1.3.1) wird die Lösung in die Vorratskugel der Küvette gefüllt. Die entgaste Lösung wird durch Abschmelzen der Küvette (Abschmelzstelle) luftdicht abgeschlossen. Absorptions- und Fluoreszenzmessungen erfolgen in der 1 cm Fluoreszenzküvette. Die zylindrische Blitzküvette (Suprasil, ϕ 12 mm) hat eine Länge von 10 cm zwischen Fenster 1 und 2. Die evakuierte Zone zwischen Fenster 2 und 3 dient der Wärmeisolierung bei Tieftemperaturmessungen.

5.2.2 Auswertung der Blitzlichtmessungen

Im linearen Verstärkungsbereich des Photomultipliers ist die erzeugte Photospannung (V), und somit die Vertikalablenkung am Oszillographen, proportional der auf dem Photomultiplier fallenden Meßlichtintensität (I). In Abb. 39 ist eine Oszillographen-Aufnahme schematisch dargestellt, bei der durch den Blitz eine Zunahme der optischen Dichte bei einer bestimmten Wellenlänge bewirkt wurde.

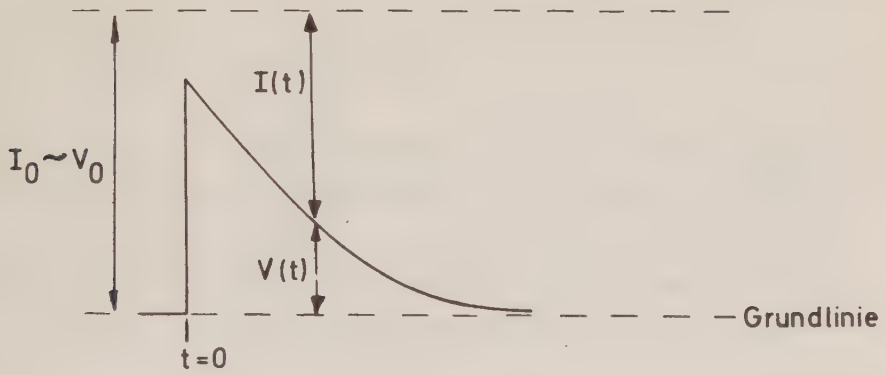


Abb. 39

Ist vor dem Auslösen des Blitzes (t = o) die Lichtintensität (I_o) proportional einer Photospannung V_o, so ist die durch die Transientenabsorption abgeschwächte Lichtintensität (I(t)) zur Zeit (t) proportional der Photospannung V_o - V(t), wobei V(t) die Vertikalablenkung am Oszillographen darstellt. Mit Abklingen der Transientenkonzentration geht die Ablenkung zurück zur Grundlinie. Vergrößerte Abzüge dieser Oszillographen-Aufnahmen werden auf Millimeterpapier gezeichnet und mit dem Kurvenauswerter (Varianmat) auf Lochstreifen gestanzt.
Durch das Zeichnen wird bereits eine Mittelung über das Rauschen der Abklingkurve vorgenommen.

Mit Hilfe des Computers (PDP 8 I[48]) oder UNIVAC 1108[49]) werden die Werte V(t) in optische Dichten E(t) (Extinktion) umgerechnet:

$$E(t) = \log \frac{I_o}{I} = \log \frac{V_o}{V_o - V(t)} = \varepsilon \cdot C(t) \cdot d$$

Die Abklingkurve des Transienten wird für verschiedene angenommene Reaktionsordnung (1., 2. und gemischte 1. und 2. Ordnung) graphisch ausgewertet.

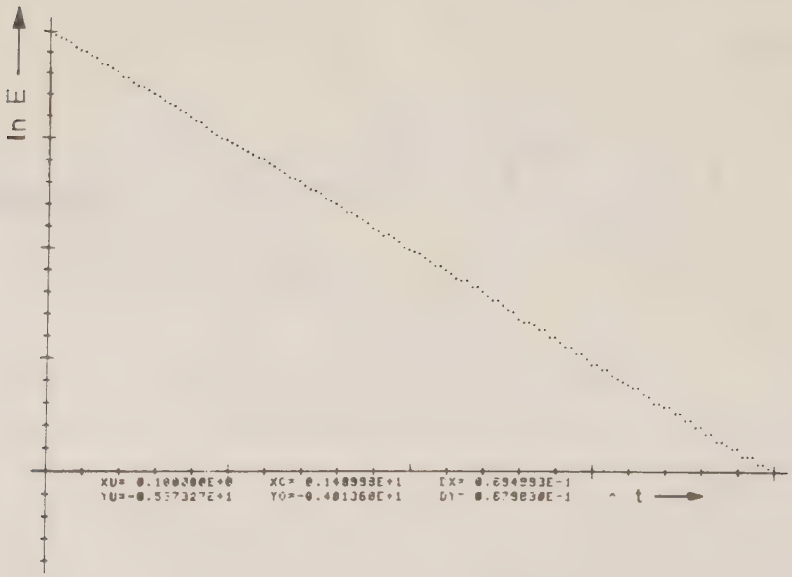


Abb. 40 Beispiel für den Triplettzerfall nach 1. Ordnung (A——D in ACN). Graphische Auswertung mit dem PDP 8I.
Abszisse: t = 0.1....1.5 msec (XU bzw. XO)
Ordinate: ln E = -5.37.... -4.01 (YU bzw YO)

Die Differentialgleichung (20) beschreibt die Änderung der Triplettkonzentration mit der Zeit für eine Reaktion erster Ordnung:

$$- \frac{d\,c(t)}{dt} = k_1\, c(t) \qquad (20)$$

Die Integration ergibt mit dem Lambert-Beer'schen Gesetz

$$c(t) = E(t)/\varepsilon \cdot d \qquad (21)$$

$$\ln E(t) = - k_1 \cdot t + \ln E_o \qquad (22)$$

Man erhält eine Gerade, wenn man ln E(t) gegen t aufträgt, wobei sich aus dem Ordinatenabschnitt die Anfangskonzentration des Transienten ergibt.
Die Differentialgleichung für eine gemischte 1. und 2. Ordnung, bei der nur Reaktionspartner einer Sorte auftreten, lautet:

$$- \frac{d\,c(t)}{dt} = k_1\, c(t) + k_2\, c^2(t) \qquad (23)$$

Die Integration ergibt mit (21)

$$\frac{1}{E(t)} = \left(\frac{1}{E_o} - \frac{k_2'}{k_1} \right) e^{k_1 t} - \frac{k_2'}{k_1} \qquad (24)$$

wobei $k_2' = k_2/\varepsilon \cdot d$ ist.

Mit zunächst abgeschätzten k_1-Werten wird der Wert, der nach (24) die beste Gerade ergibt, mit Hilfe eines Iteration-Programmes soweit verbessert, bis die Schrittweite $\Delta k_1 \leq 10^{-5}\, k_1$ beträgt. Nach Gleichung (24) erhält man aus der Steigung und dem Ordinatenabschnitt die Werte für E_o und k_2'.

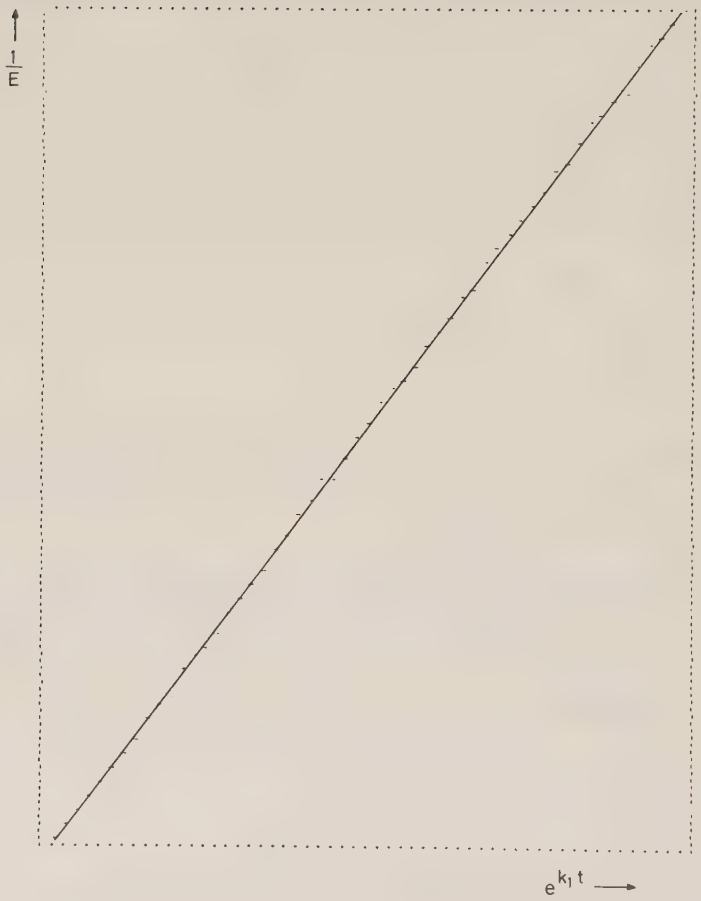


Abb. 41 Triplettzerfall nach gemischter 1. und 2. Ordnung (P——D in MCH). Graphische Auswertung mit der UNIVAC 1108
Abszisse: k_1 = 133.7 (sec^{-1}), t = 0.4.....2.87 msec.
Ordinate: E = 0.0119.....0.0328
$k_2 = 14.29 \cdot 10^3 (\varepsilon \cdot d)$ [ℓ $Mol^{-1} sec^{-1}$]
E_o = 0.0431

4.2.3 Absorptionsmessungen

Die Absorptionsspektren wurden mit einem Cary 14 oder Cary 17 Recording Spectrophotometer aufgenommen. Zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten wurden frisch hergestellte (nicht entgaste) Lösungen in 1 cm Schichtdicke, gegen das entsprechende Lösungsmittel in der Vergleichsküvette, gemessen. Zum Vergleich der Extinktionen verschiedener Lösungen wurden die entgasten Lösungen in der der Blitzküvette angeschlossenen 1cm-Fluoreszenzküvette gegen das entsprechende Lösungsmittel gemessen.

4.2.4 Fluoreszenzmessungen

Sämtliche Messungen wurden an entgasten Proben durchgeführt.

a) Der größte Teil der Messungen wurde an einem Perkin-Elmer Fluoreszenz Spektrophotometer MPF 2A (Photomultiplier 1P28) mit einem Hitachi Recorder QPD 33 durchgeführt.

b) Um korrigierte Spektren aufzunehmen, stand ein Fica 55 (Typ 55 000) Spectrofluorimètre Differential Absolu (der Société Française d'Instruments de Controle et Analyses) zur Verfügung.

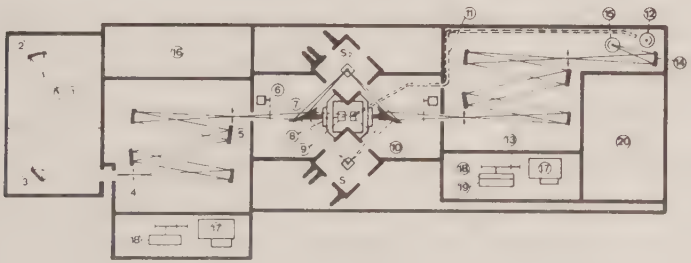


Abb. 42 Fica 55, schematische Darstellung

Das Gerät ist mit zwei Doppel-Gitter-Monochromatoren ausgestattet, hat im Strahlengang einen torischen Spiegel (7), das den Anregungsstrahl abwechselnd auf einen Rhodamin B-Quantenzähler und auf die Probe (im Gehäuse S_1 oder S_2) lenkt. Durch Vergleich mit dem

Referenz-Photomultiplier (12) werden Schwankungen der Lampenintensität kompensiert. Auf der Emissionsseite ist der Wellenlängentrieb gekoppelt mit einer Reihe von Potentiometern, welche die am Photomultiplier (15) liegende Hochspannung so verändern, daß Unterschiede der spektralen Empfindlichkeit ausgeglichen werden.

c) Die Tieftemperatur-Fluoreszenzmessungen wurden mit einem schnellregistrienden Spektralphotometer durchgeführt[50].

Abb. 43 zeigt die Meßanordnung.

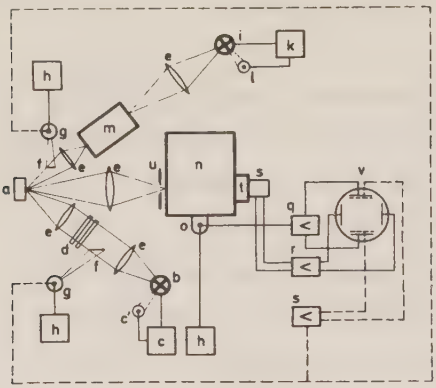


Abb. 43
Schnellregistrierendes Fluoreszenzspektralphotometer (Erläuterung siehe Text)

Für die Messungen am System A——D wurde die Quecksilberlampe (b) (mit den Filtern UG 1 und BG 12) eingesetzt, für das P——D-System die Xenonlampe (i) mit nachgeschaltetem Monochromator (m).
Das Anregungslicht der Xenonlampe oder der Quecksilberlampe wird mit Linsen (e) unter einem Winkel von 30° zur Normalen auf die Frontseite der Küvette (a) fokussiert. Über eine weitere Linse wird das Lumineszenzlicht auf dem Eintrittsspalt eines Monochromators (n) mit Quarzprisma (Leiss) abgebildet. Die Lumineszenzintensität wird mit Hilfe eines Photomultipliers (1P28) und dem ersten Vertikalverstärker des Oszillographen gemessen. Ein automatisch umschaltender Synchronmotor (t) erlaubt ein rasches Durchlaufen (ca. 5 - 10 sec) eines vorgegebenen Wellenlängenintervalls.

Bei langsamer Registriergeschwindigkeit ist es möglich, das Spektrum mit einem x-y-Schreiber (Hewlett Packard 7001 A) aufzunehmen. Bei der Verwendung des Oszillographen wurde das Schirmbild photographiert und vergrößert ausgewertet.

4.2.5 Laserblitzapparatur

Bei Absorptionsmessungen wird entweder durch einen Schalter A oder automatisch mit einstellbarer Frequenz (0,2 - 50 Hz) folgender Zündvorgang im Triggerimpulsgeber T_1 ausgelöst: Zunächst wird die als Meßlichtquelle dienende 150 W Xenonlampe für ca. 0,5 msec auf das 80-fache ihrer Dauerleistung hochgepulst. Innerhalb dieser 0,5 msec wird ein Triggerpuls von 10 V ausgelöst und mit Hilfe einer MD2- und einer GaAs-Diode über eine Glasfaseroptik galvanisch entkoppelt auf den Triggereingang T_2 im Faradaykäfig übertragen. T_2 zündet den Stickstofflaser[51], dessen Laserpuls (emittierte Wellenlänge 337 nm, Pulsbreite 3 nsec, Energie 1 M Watt) auf eine Quarzteilerplatte trifft. Ca. 5 % des Lichtes werden auf eine Photodiode fokussiert, die den Triggerpuls T_3 für den Oszillographen liefert. Der überwiegende Teil des Laserpulses wird mit Hilfe einer Zylinderlinse senkrecht zum Meßlichtstrahl auf die Küvette fokussiert. Die angeregte Fläche ist 0,7 mm hoch und (in Richtung des Meßlichtes) 20 mm breit.

Das Meßlicht wird durch einen Hohlspiegel S auf den Eingangsspalt des Monochromators fokussiert, am Ausgangsspalt befindet sich der Photomultiplier RCA 1P28, der für die verzerrungsfreie Wiedergabe schneller Impulse bei relativ hoher Photostromdichte speziell geschaltet ist[52]. Die Zeitkonstante des Detektorsystems ist 5 nsec und damit länger als die Laserpulsbreite (3 nsec).

Emissionsmessungen erfolgen bei abgeschalteter Meßlichtquelle. Die Pulsfolgefrequenz ist bei Absorptionsmessung durch die Belastbarkeit der Xenonlampe gegeben ($\leq$ 1 Hz), bei Emissionsmessungen durch den

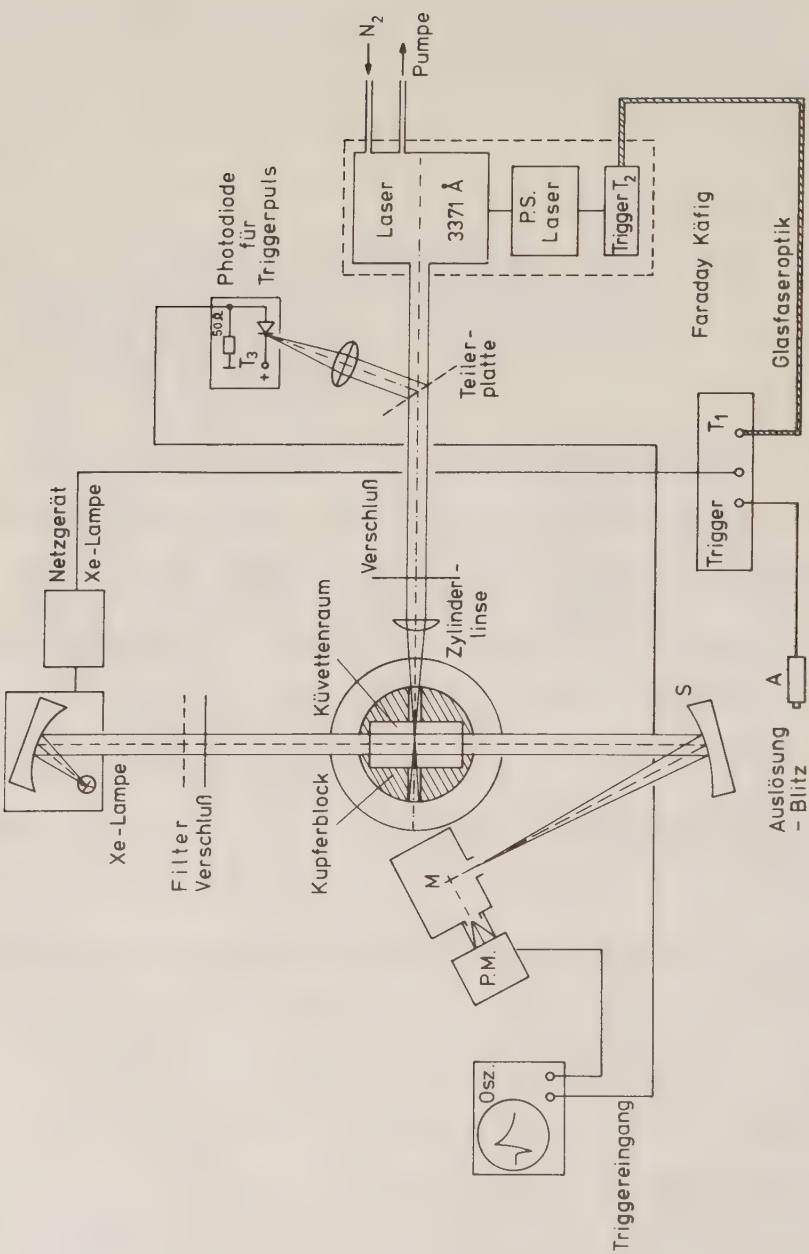


Abb. 44 Laserblitzapparatur

Laser (≤ 50 Hz). Die Oszillographenbilder werden mit einer Polaroid-Kamera aufgenommen und mit einem Episkop vergrößert.

4.2.6 Die Tieftemperaturtechnik

Methode 1

In einem 50 l Dewar taucht ein dünnes Metallrohr bis auf den Boden des Gefäßes, an dessen unterem Ende eine Heizwendel angebracht ist. Ein zweites Rohr ist so angebracht, daß es über dem Niveau des flüssigen Stickstoffs endet. Über einen Heiztrafo, dem ein Jumo-Regler angeschlossen ist, wird die Heizleistung der Wendel reguliert. Mit Hilfe des im Dewar erzeugten Überdrucks wird durch Öffnen des langen Rohres flüssiger oder durch Öffnen des kurzen Rohres gasförmiger Stickstoff in einen waagerecht gelagerten Quarzdewar, in dem sich die Küvette befindet, gedrückt. Das offene Ende des Quarzdewars ist mit einer Teflonmanschette verschlossen, die zur Halterung der Küvette und der Zu- und Ableitung für den Stickstoff dient. Zur Temperaturkontrolle wird ein Eisen-Konstantan Thermoelement benutzt, dessen eines Ende im Dewar an der Küvettenwand angebracht ist. Die Thermospannung steuert das Relais des Jumo-Reglers und wird zusätzlich auf einem Mikrovoltmeter (Kipp und Zonen-Microva AL4) abgelesen. Im Meßbereich (Zimmertemperatur bis -110^{o}) kann eine Temperaturkonstanz von $\pm$ $1^{o}C$ erreicht werden.

Methode 2[53)]

Mit Hilfe einer Vakuumpumpe wird flüssiger Stickstoff aus einem Dewar durch einen Kupferblock gesaugt, der sich in einem Quarzdewar befindet und mit entsprechenden Öffnungen für die Halterung der Küvetten und zum Durchlaß des Blitz- und Meßlichtes versehen ist. Ein Thermoelement (Eisen-Konstantan) steuert das Relais eines Jumo-Reglers, mit dem ein Flutventil an der Vakuumpumpe dann geöffnet wird, wenn die Solltemperatur erreicht ist. Die Saugleistung

der Pumpe wird je nach gewünschter Temperatur durch ein Nadelventil grob geregelt.
Durch die hohe Wärmekapazität des Kupferblocks ist die Konstanz besser als $\pm$ 1°C. Der Meßbereich wird durch Methode 2 erheblich erweitert.
Die Öffnungen im Kupferblock sind so groß, daß nur etwa 15 % des Anregungslichtes im Vergleich zu Methode 1 verlorengehen.

5. A N H A N G

5.1 Temperaturabhängigkeit der DK (ε) und der Viskosität η[cP] der verschiedenen Lösungsmittel[54-56)]

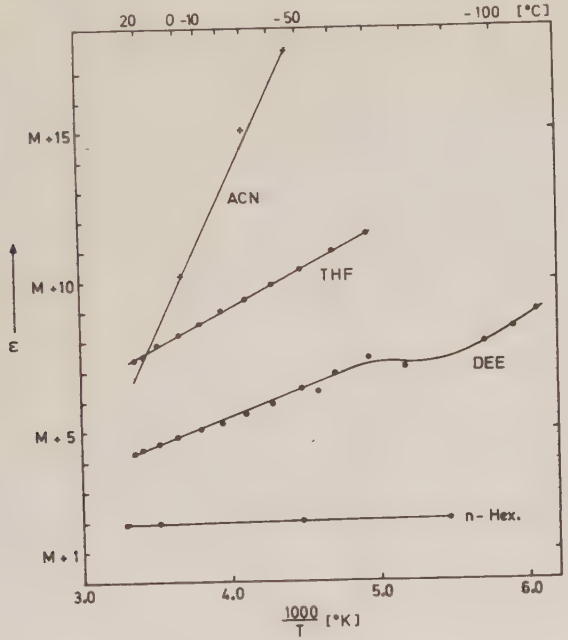


Abb. 45
DK (ε) als Funktion der Temperatur (n.Hex, DEE und THF : M = 0, ACN : M = 30)

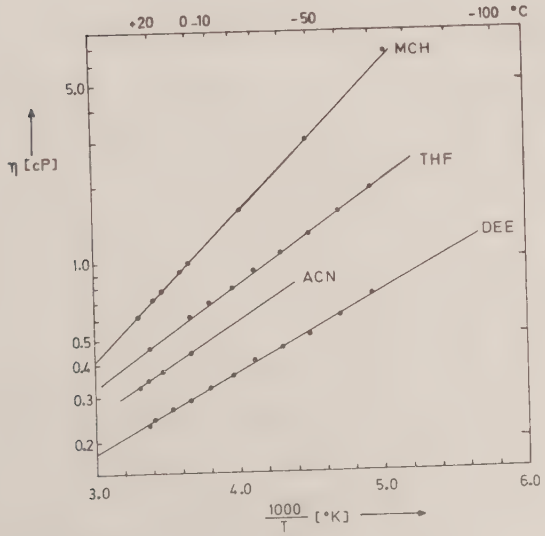


Abb. 46
Viskosität (η[cP]) als Funktion der Temperatur

6. ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurde die intramolekulare Fluoreszenzlöschung der zwei Akzeptor-Donor-Systeme A-CH_2-CH_2-CH_2-N(CH_3)-C_6H_5 und P-CH_2-CH_2-CH_2-C_6H_4-$N(CH_3)_2$ mit den Akzeptoren Anthracen (A) bzw. Pyren (P) und dem Donor Dimethylanilin untersucht. In der Anthracenverbindung, die mit A——D abgekürzt wird, ist die Dimethylaminogruppe ein Teil der verknüpfenden Kette, in der Pyrenverbindung P——D befindet sie sich in para-Stellung zur Propylkette am Benzolring. Die beiden Verbindungen wurden fluoreszenz- und blitzlichtspektroskopisch in den vier Lösungsmitteln Methylcyclohexan, Diäthyläther, Tetrahydrofuran und Acetonitril untersucht, wobei in allen Fällen der Akzeptor primär angeregt wurde. Die Intensität der Akzeptor-Fluoreszenz wurde mit der Fluoreszenzintensität der freien Moleküle 9-Propylphenylanthracen bzw. 1-Methylpyren verglichen und daraus der Löschgrad bestimmt. Danach ist z.B. in Methylcyclohexan bei der Anthracenverbindung die Akzeptor-Fluoreszenz bis auf 22 % gelöscht, in der Pyrenverbindung bis auf 7 %. Mit steigender Polarität des Lösungsmittels nimmt die Löschung der Akzeptor-Fluoreszenz zu.

Im unpolaren Methylcyclohexan führt die Löschung ausschließlich zur Bildung des Hetero-Excimeren, in den polaren Lösungsmitteln kommt die Bildung des Ionenpaares als Konkurrenzprozess hinzu, wodurch die Intensität der Hetero-Excimeren-Emission zurückgeht. Wegen des hohen Dipolmomentes des Hetero-Excimeren wird das Maximum der Bande zu längeren Wellen verschoben.

Der Mechanismus der Triplettbildung aus dem Hetero-Excimeren und dem Ionenpaar wurde blitzlichtspektroskopisch eingehend untersucht.

In Methylcyclohexan, in dem aus energetischen Gründen nur das Hetero-Excimer gebildet werden kann, verhalten sich die beiden Verbindungen sehr unterschiedlich. Aus Messungen der Triplett- und Fluoreszenzausbeute zwischen Zimmertemperatur und -100°C folgt, daß das Hetero-Excimere des Anthracenderivats praktisch keinen Beitrag zur Triplettbildung leistet. Die beobachtete Triplett-Triplett-Absorption stammt ausschließlich vom ungelöschten Teil des primär angeregten Akzeptors. Bei der Pyrenverbindung dagegen ist der Beitrag des primär angeregten Akzeptors zur Triplettbildung vernachlässigbar klein und die Triplett-Triplett-Absorption nahezu ausschließlich auf die Bildung aus dem Hetero-Excimeren zurückzuführen.

Besonders interessant ist der Vergleich der beiden Verbindungen in Lösungsmitteln mittlerer Polarität. Bei der Pyrenverbindung ist die Triplettausbeute in Methylcyclohexan (DK = 2.07), Diäthyläther (DK = 4.3) und Tetrahydrofuran (DK = 7.4) nicht sehr unterschiedlich, während sie bei der Anthracenverbindung in Tetrahydrofuran etwa 6mal größer ist als in Diäthyläther oder Methylcyclohexan. Der Einfluß der DK des Lösungsmittels auf den Triplettbildungsmechanismus bei der Anthracenverbindung wird noch deutlicher durch die Messungen in Diäthyläther bei tiefen Temperaturen. Bei -80°C hat dieses Lösungsmittel die gleiche DK wie Tetrahydrofuran bei +20°C, und man findet bei dieser Temperatur auch die gleiche Triplettausbeute wie in Tetrahydrofuran.

Im stark polaren Acetonitril ist in beiden Verbindungen die Triplettausbeute wieder klein. In diesem Lösungsmittel führt die Fluoreszenzlöschung fast vollständig zum Ionenpaar, das nicht emittiert.

Wahrscheinlich ist für die hohe Triplettausbeute beim Anthracenderivat eine bestimmte Konfiguration verantwortlich, die im Bereich mittlerer Polarität (DK $\approx$ 7) stabilisiert ist. Bei dieser DK ist die

energetische Lage von Hetero-Excimer und Ionenpaar etwa gleich. Da dies jedoch für beide Verbindungen zutrifft, spielt offenbar auch die Art der Verkettung eine entscheidende Rolle.
Bei dem getrennten System 9-Methylanthracen und Dimethylanilin ist die Quantenausbeute der Triplettbildung aus dem Hetero-Excimeren in Methylcyclohexan ebenfalls sehr gering. Im Gegensatz zur verketteten Verbindung steigt sie jedoch auch in Diäthyläther bei $-80^{\circ}C$ oder in Tetrahydrofuran bei Zimmertemperatur nicht wesentlich an. Auch dieser Befund macht den Einfluß der Verkettung auf den Mechanismus der Löschreaktion deutlich.

7. LITERATURVERZEICHNIS

(1) H. Leonhardt und A. Weller, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67 (1963) 791

(2) H. Knibbe, D. Rehm und A. Weller, Z. physik. Chem. NF 56 (1967) 99

(3) A. Weller, Pure Appl. Chem. 16 (1968) 115

(4) H. Knibbe, D. Rehm und A. Weller, Z. physik. Chem. NF 56 (1967) 95

(5) D. Rehm und A. Weller, Z. physik. Chem. NF 69 (1970) 183

(6) A. Weller, Nobel Symposium 5, Fast Reactions and Primary Processes in Chemical Kinetics (S. Claesson ed.), Almqvist & Wiksell, Stockholm 1967, S. 413

(7) H. Knibbe, K. Röllig, F.P. Schäfer und A. Weller, J. Chem. Phys. 47 (1967) 1184

(8) H. Leonhardt und A. Weller, Luminescence of Organic and Inorganic Materials (Kallman u. Spruch ed.), John Wiley and Sons, New York 1962, S. 74

(9) H. Leonhardt und A. Weller, Z. physik. Chem. NF 29 (1961) 277

(10) H. Knibbe, D. Rehm und A. Weller, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 72 (1968) 257

(11) K. H. Grellmann, A. R. Watkins und A. Weller, J. Phys. Chem. 76 (1972) 469

(12) K. H. Grellmann, A. R. Watkins und A. Weller, J. Phys. Chem. 76 (1972) 3132

(13) K. H. Grellmann, A. R. Watkins und A. Weller, J. Lumin. 1,2 (1970) 678

(14) H. Schomburg, H. Staerk und A. Weller, Chem. Phys. Letters 21 (1973) 433

(15) E. J. Land, J. T. Richards und J. K. Thomas, J. Phys. Chem. 76 (1972) 3805

(16) C. R. Goldschmidt, R. Potashnik und M. Ottolenghi, J. Phys. Chem. 75 (1971) 1025

(17) K. Zachariasse, Dissertation, Freie Universität, Amsterdam 1972

(18) H. Knibbe, D. Rehm und A. Weller, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 73 (1969) 839

(19) H. Knibbe, Dissertation, Freie Universität,Amsterdam 1969

(20) H. Beens, Dissertation, Freie Universität, Amsterdam 1970, S. 44

(21) J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys. 2 (1934) 351

(22) H. Beens und A. Weller, Acta Phys. Pol. 34 (1968) 593

(23) A. Weller und K. Zachariasse, Mol. Luminescence (E. C. Lim ed.) Benjamin, New York 1969, S. 903

(24) E. T. Seo, R. F. Nelson, J. M. Fritsch, L. S. Marcoux, D. W. Leedy und R. N. Adams, J. Am. Chem. Soc. 88 (1966) 3498

(25) A. Zweig, J. E. Lancaster, M. T. Neglia und W. H. Jura, J. Am. Chem. Soc. 86 (1960) 4130

(26) A. Streitwieser Jr. und I. Schwager, J. Phys. Chem. 66 (1962) 2316

(27) F. Hirayama, J. Chem. Phys. 42 (1965) 3163

(28) C. A. Parker, Photoluminescence of Solutions, Elsevier Publ. Comp., London 1968, a) S. 262; b) S. 266

(29) J. N. Demas und G. A. Crosby, J. Phys. Chem. 75 (1971) 99

(30) I. B. Berlmann, Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Compounds, New York 1965

(31) R. L. Barnes und J. B. Birks, Proc. Roy. Soc. Ser. A 291 (1966) 570

(32) D. Rehm, Private Mitteilung

(33) G. Porter und M. W. Windsor, Proc. Roy. Soc. Ser. A 245 (1958) 238

(34) D. S. McClure, J. Chem. Phys. 17 (1949) 905

(35) R. G. Bennet und P. J. McCartin, J. Chem. Phys. 44 (1966) 1969

(36) E. J. Bowen und J. Sahu, J. Phys. Chem. 63 (1959) 4

(37) J. Langelaar, J. Wegdam-Van Beek, H. Ten Brink und J. D. W. Van Voorst, Chem. Phys. Letters 7 (1970) 368

(38) M. K. Orloff, J. Chem. Phys. 47 (1967) 235

(39) M. W. Windsor und J. R. Novak, in Proc. Intern. Sym., American University of Beirut, Libanon (ed. A. B. Zahlan), University Press, Cambridge 1967, S. 229

(40) B. Stevens, M. F. Thomaz und J. Jones, J. Chem. Phys. 46 (1967) 405

(41) J. B. Birks und T. A. King, Proc. Roy. Soc. Ser. A 291 (1966) 244

(42) P. F. Jones und S. Siegel, Chem. Phys. Letters 2 (1968) 486

(43) J. B. Birks, D. J. Dyson und I. H. Munro, Proc. Roy. Soc. Ser. A 275 (1963) 575

(44) C. A. Parker und C. G. Hatchard, Trans. Faraday Soc. 59 (1963) 284

(45) M. Schulz, Dissertation, Göttingen 1974

(46) F. H. C. Stewart, Austral. J. Chem. 13 (1960) 478

(47) K. H. Grellmann, E. Heilbronner, P. Seiler und A. Weller, J. Am. Chem. Soc. 90 (1968) 4238

(48) U. Suckow, Diplomarbeit, Universität Göttingen 1971

(49) Nach Programmen von A. R. Watkins

(50) D. Rehm, Z. Naturforsch. 25 a (1970) 1442

(51) D. Basting, F. P. Schäfer und B. Steyer, Opto-electronics 4 (1972) 43

(52) H. Meyer und H. Schomburg, Unveröffentlichte Ergebnisse

(53) Ernst Fischer, Mol. Photochem. 2 (1) (1970) 99

(54) Landolt-Börnstein, 6. Auflage, II. Band
5. Teil Transportphänomäne
6. Teil Elektrische Eigenschaften

(55) M. Szwarc, Carbanions Living Polymers and Electron Transfer Processes, John Wiley and Sons, New York 1968, S. 161-162

(56) G. A. Salis und H. Labhart, J. Phys. Chem. 72 (1968) 752

L E B E N S L A U F

Am 1. September 1941 wurde ich, James A l b e r t, in Jabalpur/Zentralindien geboren als Sohn des Pfarrers E.F. Albert und seiner Ehefrau Hope Albert, geb. Yohan, Dozentin für Pädagogik an der Universität Jabalpur.

Im April 1961 bestand ich das "Bachelor of Science"-Examen an der Universität in Jabalpur.

Im September 1961 kam ich nach Deutschland, wo ich in Isny/Allgäu das Technikum für Chemie und Physik von Prof. Dr. H. Grübler besuchte. Dort legte ich im Mai 1964 die staatliche Prüfung als Chemotechniker ab und im Juli 1965 die staatliche Prüfung als Ingenieur (Grad.) der Fachrichtung Chemie.

Vom 1. 9. 1965 bis 31. 10. 1966 arbeitete ich bei der Firma Telefunken AG, Heilbronn als Entwicklungs-Ingenieur auf dem Gebiet der technologischen Entwicklung von Halbleiter-Bauelementen.

Im Wintersemester 1966/67 nahm ich das Studium der Chemie an der Eberhard-Karls-Universität in Tübingen auf. Nach dem Sommersemester 1967 bestand ich die Diplom-Vorprüfung und im März 1970 die Diplom-Hauptprüfung. Die Diplomarbeit über das Verhalten von Halogenbenzolen und Benzylhalogeniden in der Hochfrequenz-Glimmentladung wurde am Institut für Organische Chemie der Universität bei Prof. Dr. H. Suhr angefertigt.

Seit dem Wintersemester 1970/71 bin ich an der Georg-August-Universität in Göttingen immatrikuliert und habe meine Doktorarbeit am Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie bei Prof. Dr. A. Weller ausgeführt.

Im Juli 1968 heiratete ich Gudula Siegel, Studentin der Biochemie. Wir haben 2 Töchter.

Göttingen, Mai 1974